УПРУГОСТИ ПАРА И АКТИВНОСТИ ВОДЫ И СПИРТА В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ $C_2H_5OH - H_2O - NaCl$ И $C_2H_5OH - H_2O - NH_4Cl$

Р. С. Майзлиш и И. П. Твердовский

Общая и парциальные упругости пара спирта и воды над спиртоводными растворами, насыщенными порознь хлористым натрием и хлористым аммонием (с постоянной активностью соли), не изучались. Между тем эти величины часто являются необходимыми для расчета активностей данных компонентов в растворе.

Как известно, активность летучих веществ, пары которых не сильно отклоняются* от законов идеальных газов, определяется отношением:

$$a = \frac{p}{p^\circ},$$

где p — упругость пара вещества над раствором; p° — упругость пара над индивидуальным веществом при той же температуре.

Настоящая работа предпринята с целью определения активностей спирта и воды в упомянутых тройных системах и является частью более общих исследований по изучению адсорбционных явлений в спиртоводных растворах электролитов.

Так, для расчета адсорбции данного компонента раствора по точному уравнению Гиббса:

$$\Gamma_i = -\frac{1}{RT}\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \ln a_i}\right)_{a_j,\, p, T}$$

необходимо, чтобы активности прочих компонентов раствора (a_j) оставались постоянными. В случае исследования растворов солей (электролитов) последние доводятся до состояния насыщения солью в присутствии твердой фазы. При этом химический потенциал, а следовательно, и активность соли в растворе должны оставаться постоянными, равными соответственно химическому потенциалу и активности соли в твердой фазе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Применявшийся нами для опытов этиловый спирт-ректификат очищался и обезвоживался по методике, описанной в работе [2]. Спирт настаивался в течение недели над свежепрокаленной известью, затем отгонялся в перегонном аппарате, исключающем доступ влаги, и кипятился в течение 8 час. с новой порцией свежепрокаленной извести. Далее спирт разгонялся и для опытов отбиралась средняя фракция с температурой кипения 78,2° С (при 760 мм рт. ст.).

Очищенный таким путем спирт имел следующие данные по удельному весу и показателю преломления:

$$d_4^{20} = 0{,}78940;\; n_D^{20} = 1{,}3614.$$

Вода очищалась двойной перегонкой из перманганатного раствора. Установка для повторной перегонки воды была собрана целиком из иенского стекла.

Химически чистые хлористый натрий и хлористый аммоний дополнительно очищались двойной перекристаллизацией.

Для определения упругостей пара был избран метод перегонки при постоянной температуре, заключающийся в отгоне малой порции от большого количества кипя-

* По данным Добсона [1] отклонение от законов идеальных газов для насыщенных паров воды при 25° равно 0,03%, а для этилового спирта — 0,1%.

щей смеси и определении состава дестиллата, т. е. в количественной конденсации паров, находящихся в равновесии с данным раствором.

Конструкция прибора для измерения упругостей пара с внесением в нее некоторого незначительного дополнения позаимствована нами у В. А. Киреева и И. П. Ситникова [3]. Схема прибора и вакуумной установки показана на рис. 1.

Так, для лучшей теплоизоляции верхняя часть кипятильника *а* прибора была окружена стеклянным кожухом *б* с отводными трубками, через который во время работы циркулировала вода, нагретая до температуры опыта.

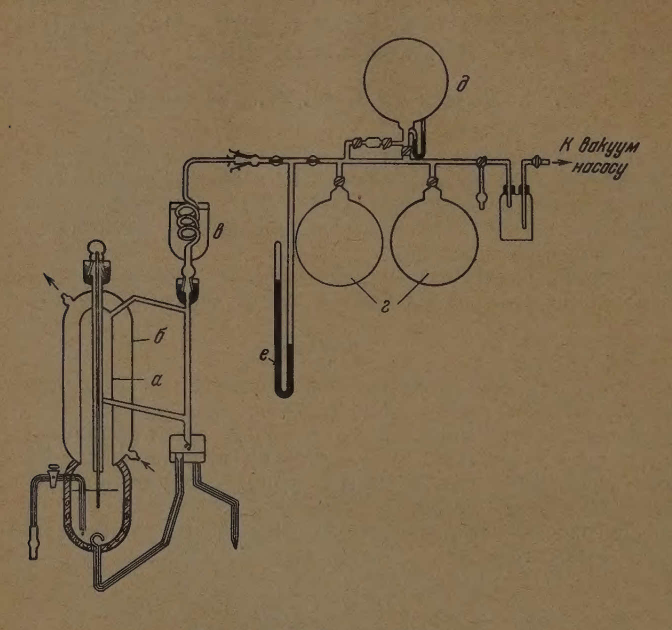


Рис. 1. Конструкция прибора

Посредством обратного холодильника *в* прибор присоединялся к вакуумной системе, состоящей из трех буферных колб *г* (на схеме показаны две колбы) общей емкостью 15 л и колбы высокого вакуума *д*. При помощи кранов прибор вместе с форвакуумной системой можно было соединять либо с вакуум-насосом, либо с атмосферой, или же с колбой более высокого разрежения и таким образом регулировать давление в системе.

Давление в приборе устанавливалось таким, чтобы раствор кипел при строго заданной температуре. Опыты проводились при температуре 30°C, с точностью $\pm$ 0,05°. Отсчет давления в системе производился по достижении равновесия по ртутному манометру *е* при помощи зеркальной шкалы с делениями.

Температура устанавливалась по термометру, шарик которого погружался в кипящей раствор. Одновременно фиксировалась температура паровой фазы по второму термометру.

Спиртоводные растворы готовились сливанием отмеренных объемов воды и спирта, причем состав двойной смеси, служившей в основных опытах сложным растворителем, проверялся по плотности. Далее, растворы насыщались солью, не содержавшей влаги. Насыщение производилось в течение суток в термостате при 30°C, вначале при непрерывном, а затем при периодическом взбалтывании, в колбах с двойными шлифами, исключавшими испарение раствора.

Полнота насыщения проверялась определениями содержания соли в растворителе данного состава. Определение растворимости производилось выпариванием навески насыщенного раствора с последующей сушкой в сушильном шкафу для растворов с малым содержанием спирта и весовым определением содержания Cl^--иона в навеске раствора при малых растворимостях соли (в растворах с большим содержанием спирта).

Для сравнения были использованы данные работы [4] по растворимости NaCl в водноспиртовых растворах и данные работы [5] по растворимости NH_4Cl.

Каждый раз по окончании опыта определялась растворимость соли в равновесном растворе* и состав его интерполировался из данных [4, 5].

Состав дистиллата определялся по плотности при 20° С из алкоголометрических таблиц А. В. Раковского [6]. Для оценки погрешности метода укажем, что точность установления температуры достигала 0,02° С, с постоянством ее в течение опыта в пределах ± 0,05°.

Давление в результате отсчета разности уровней в манометре, производившегося с точностью 0,2 мм, определялось с возможной погрешностью 0,4 мм.

Пикнометрический метод анализа с колбочными пикнометрами емкостью 7,5—8,0 мл и диаметром капиллярной шейки < 1,5 мм с приведением веса к пустоте при максимальном расхождении параллельных определений плотности в 0,0005 давал возможность определить состав смеси в весовых процентах с точностью до 0,1%.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Измерения упругости пара двойной системы этиловый спирт — вода, имевшие своей целью проверку методики, производились при температуре 39,76°. Результаты наших измерений сравнивались с данными М. С. Вревского [7] для этой системы при той же температуре (рис. 2). На оси ординат отложено давление в миллиметрах ртутного столба, а на оси абсцисс — содержание C_2H_5OH в растворе в весовых процентах.

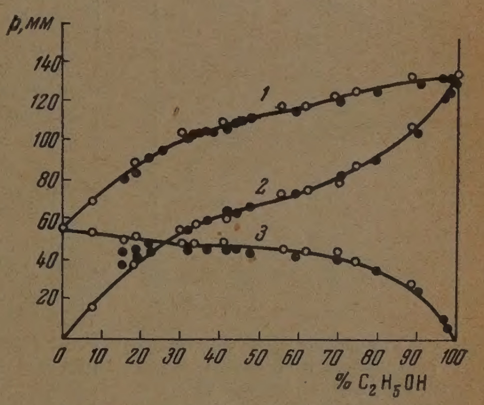


Рис. 2. Упругость пара двойной системы вода — C_2H_5OH. ○ — наши данные, ● — данные Вревского. *1* — общая упругость пара; *2* — парциальная упругость пара спирта; *3* — парциальная упругость пара воды

Нами были изучены две тройные системы: этиловый спирт — вода — хлористый натрий и этиловый спирт — вода — хлористый аммоний.

Результаты измерений общей упругости пара и состава дестиллата, а также расчета парциальных давлений пара спирта и воды приведены в табл. 1 и 2.

Во всех случаях, где указан процент спирта для тройной системы, он обозначает весовое содержание C_2H_5OH в сложном растворителе (спирт — вода), согласно способу приготовления растворов.

В столбце 1 обеих таблиц дан состав исходного раствора, в котором растворялась соль. В столбце 2 табл. 1 — растворимость NaCl в 100 г равновесного раствора, в столбце 2 табл. 2 — растворимость NH_4Cl в 100 г растворителя, по которым определялся состав соответствующего равновесного раствора.

Графически результаты измерений представлены на рис. 3 и 4 в тех же координатах, что и двойная система на рис. 2. Пунктиром на рисунках изображены кривые зависимости общей и парциальных упругостей пара двойной системы спирт — вода от состава при той же температуре (30° С). Кривые *1* относятся к общей упругости пара, кривые *2* и *3* — к парциальным упругостям паров спирта и воды соответственно.

---

* Под термином «равновесный раствор» мы условно подразумеваем такой раствор, который образуется в кипятильнике к концу опыта, в отличие от исходного раствора, вводимого в прибор перед началом опыта.

Данные для парциальных упругостей пара спирта и воды над спиртоводными растворами без соли интерполированы нами из значений соответствующих величин при 20° и 40° С, приведенных в Международных критических таблицах [8], на температуру 30° С по формуле

$$\lg p = \frac{a}{t + 273,1} + b.$$

Как видно из рис. 3, хлористый натрий значительно повышает общую упругость пара растворов в области концентраций спирта в растворителе от 5 до 55%. В остальных растворах общая упругость пара по сравнению с бинарным раствором спирт — вода несколько понижена.

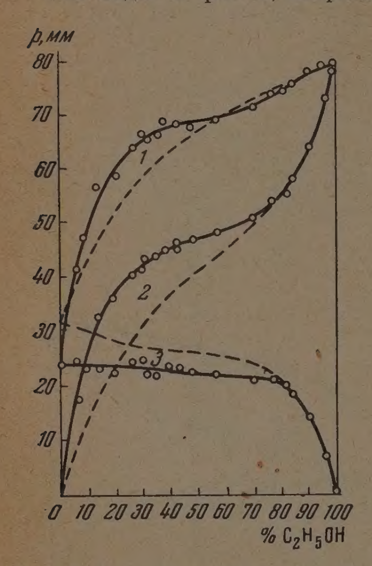


Рис. 3. Упругость пара спиртоводных растворов, насыщенных хлористым натрием (тройная система). 1 — общая упругость пара; 2 — парциальная упругость пара спирта; 3 — парциальная упругость пара воды; пунктир — то же для двойной системы

Хлористый аммоний, как следует из рис. 4, лишь незначительно повышает общую упругость пара и притом в более узком интервале концентраций, а именно от 20 до 45% спирта. Он меньше, чем NaCl, повышает парциальную упругость пара спирта, несмотря на бóльшую растворимость его в спиртоводных растворах. Действие на парциальную упругость пара воды у NH_4Cl выражено почти так же сильно, как и у NaCl. Из найденных значений парциальных упругостей пара спирта и воды над спиртоводными растворами, насыщенными соответственно NaCl или NH_4Cl, были рассчитаны по вышеприведенному уравнению активности спирта и воды в этих растворах. Упругость пара спирта над чистым спиртом при 30° С принималась равной 78,8 мм, для воды — 31,8 мм [8].

Рассчитанные значения активностей приведены в столбцах 10 и 11 табл. 1 и 2.

Графически результаты расчета активностей спирта и воды в двойной и обеих исследованных тройных системах изображены на рис. 5.

На оси абсцисс отложен весовой процент C_2H_5OH в растворителе, а на оси ординат — активность.

Как видно из рис. 5, обе соли (NaCl и NH_4Cl) значительно повышают активность спирта в растворе по сравнению с двойной системой.

Действие хлористого натрия на активность спирта, несмотря на его меньшую растворимость, выражено почти вдвое сильнее, чем действие хлористого аммония. Так, например, $a_{спирта} = 0,5$ достигается в растворе, насыщенном NaCl, при 22% спирта в растворителе; в растворе, насыщенном NH_4Cl, — при 32%, а в бинарном растворе — лишь при 46% спирта.

При содержании 65% спирта в растворителе различие в действии солей на активность спирта исчезает, а при 80% влияние солей прекращается.

Активность воды в тройных системах по сравнению с двойной сильно понижена, но существенного различия в действии солей не наблюдается. Для растворов, содержащих более 85% спирта, кривые зависимости активности воды от содержания спирта для тройных систем и для двойной

Таблица 1

Общая и парциальные упругости пара спиртоводных растворов, насыщенных хлористым натрием

Исходный раствор вес. % спирта	Равновесный раствор		$p_{общ}$	Дестиллат			Парциальная упругость пара		Активность	
	растворимость NaCl в 100 г раствора	вес. % спирта (средний)		d_4^{20}	вес. % спирта	мол. % спирта	спирта	воды	спирта	воды
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0,0			23,9							0,733
			23,7							0,752
		0,0	23,3							0,745
			23,7							0,752
			23,3							0,745
8,9	24,2	6,0	41,5	0,87993	64,80	41,85	17,4	24,1	0,220	0,758
11,0	23,3	8,3	46,7	0,86184	72,43	50,68	23,7	23,0	0,301	0,723
	23,3		46,7	0,86426	71,43	49,44	23,1	23,6	0,293	0,742
16,3	21,2	13,7	56,2	0,84808	78,12	58,25	32,7	23,5	0,416	0,739
20,4	19,3		58,5	0,84291	80,22	61,34	35,9	22,6	0,455	0,711
	19,7		58,6	0,84152	80,79	62,19	36,4	22,2	0,462	0,698
	19,3	18,6	58,7	0,84156	80,78	62,19	36,5	22,2	0,463	0,698
	19,6		58,9	0,84185	80,65	61,97	36,5	22,4	0,463	0,704
28,1	16,9	26,4	63,9	0,84048	81,13	62,71	40,1	23,8	0,509	0,748
30,8	16,0	29,3	65,8	0,83980	81,48	63,24	41,6	24,2	0,528	0,761
33,1	15,2		65,6	0,83538	83,25	66,02	43,3	22,3	0,550	0,701
	15,3	31,6	65,8	0,83540	83,25	66,02	43,4	22,4	0,551	0,704
	15,1		65,5	0,83521	83,32	66,13	43,3	22,2	0,550	0,698
35,9	14,3	34,4	65,9	0,83484	83,46	66,36	43,7	22,2	0,555	0,698
39,6	13,0	38,2	68,3	0,83592	83,04	65,69	44,9	23,4	0,569	0,736
43,9	11,4		68,3	0,83468	83,53	66,49	45,4	22,9	0,576	0,720
	11,6	42,6	68,0	0,83519	83,33	66,16	45,0	23,0	0,571	0,723
48,9	9,9		67,4	0,83261	84,35	67,79	45,7	21,7	0,580	0,682
	10,0	47,7	68,3	0,83262	84,34	67,78	46,3	22,0	0,587	0,692
	10,0		68,4	0,83249	84,40	67,90	46,4	22,0	0,589	0,692
57,4	7,9		69,2	0,83124	84,89	68,71	47,5	21,7	0,603	0,682
	7,3	56,8	69,0	0,83123	84,89	68,71	47,4	21,6	0,602	0,679
	6,7		68,8	0,83113	84,93	68,79	47,3	21,5	0,601	0,676
70,7	3,3		71,2	0,82830	86,04	70,66	50,3	20,9	0,638	0,657
	3,2	70,3	71,2	0,82832	86,04	70,66	50,3	20,9	0,638	0,657
	3,5		71,4	0,82826	86,06	70,71	50,5	20,9	0,641	0,657
77,5	1,94	77,2	73,8	0,82625	86,84	72,09	53,2	20,6	0,675	0,648
81,3	1,35		74,0	0,82342	87,93	74,01	54,8	19,2	0,695	0,604
	1,32	81,1	74,2	0,82392	87,74	73,65	54,6	19,6	0,693	0,616
	1,26		74,4	0,82450	87,51	73,26	54,5	19,9	0,692	0,626
84,3	1,02	84,1	75,5	0,82050	89,05	76,07	57,4	18,1	0,729	0,569
91,0	0,38	90,8	77,4	0,81237	92,08	81,95	63,4	14,0	0,805	0,440
96,6	0,13	96,5	78,6	0,79887	96,84	92,32	72,5	6,1	0,921	0,192
99,8	0,067		78,4	0,78997	99,79	99,46	78,0	0,4	0,989	0,013
	0,076	99,8	78,7	0,79077	99,53	98,79	77,7	1,0	0,987	0,031
	0,073		78,6	0,79044	99,63	99,02	77,8	0,8	0,988	0,025

системы практически сливаются. Это связано с тем, что при большом содержании спирта растворимость обеих солей низка, и влияние ее очень мало сказывается как на упругости пара воды, так и на упругости пара спирта.

Наблюденные эффекты понижения активности воды и повышения активности спирта солями вызваны, как известно, различием относительных притяжений ионами соли двух типов молекул растворителя. Так как более полярный растворитель стремится сконцентрироваться там,

где электрическое поле сильнее, то понятно, что вблизи ионов будет содержаться больше молекул воды, чем в объеме раствора:

$$d^{30°}_{H_2O} = 76,8; \qquad d^{30°}_{C_2H_5OH} = 27,4$$

(интерполировано на 30° C из данных работы [9]). Активность воды соответственно уменьшена во всей области концентрации.

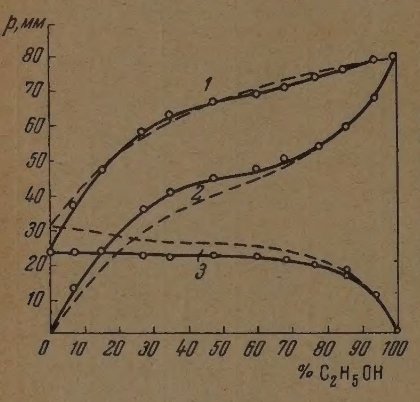
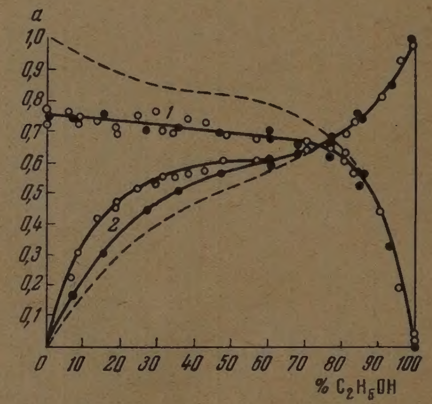
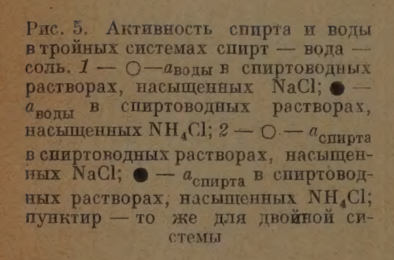


Рис. 4. Упругость пара спиртоводных растворов, насыщенных хлористым аммонием (тройная система). *1* — общая упругость пара; *2* — парциальная упругость пара спирта; *3* — парциальная упругость пара воды; пунктир — то же для двойной системы




Рис. 5. Активность спирта и воды в тройных системах спирт — вода — соль. *1* — ○—$a_{воды}$ в спиртоводных растворах, насыщенных NaCl; ● — $a_{воды}$ в спиртоводных растворах, насыщенных NH_4Cl; *2* — ○ — $a_{спирта}$ в спиртоводных растворах, насыщенных NaCl; ● — $a_{спирта}$ в спиртоводных растворах, насыщенных NH_4Cl; пунктир — то же для двойной системы

Менее полярный растворитель — спирт — выталкивается из поля иона; концентрация его вне действия поля иона увеличивается, что влечет за собой повышенное стремление к улетучиванию из раствора. Происходит так называемое «высаливание» спирта: упругость пара его над раствором с солью увеличивается по сравнению с двойной системой, активность спирта в растворе повышается.

Что касается различного по силе влияния хлористого натрия и хлористого аммония, то из наших данных следует, что у иона натрия сродство к воде большее, чем у иона аммония, так как менее растворимый в растворителе NaCl приблизительно так же понижает активность воды, как и более растворимый NH_4Cl.

Ион аммония, напротив, имеет бóльшее, чем ион натрия, сродство к спирту. Так, при большем содержании в растворе NH_4Cl (растворимость его значительно превышает растворимость NaCl в спиртоводных растворах) последний значительно меньше высаливает спирт, чем хлористый натрий.

Таблица 2

Общая и парциальные упругости пара спиртоводных растворов, насыщенных хлористым аммонием

Исходный раствор вес. % спирта	Равновесный раствор: растворимость NH_4Cl в 100 г растворителя	Равновесный раствор: вес. % спирта (средний)	$p_{общ}$	Дистиллат: d_4^{20}	Дистиллат: вес. % спирта	Дистиллат: мол. % спирта	Парциальная упругость пара: спирта	Парциальная упругость пара: воды	Активность: спирта	Активность: воды
1		3	4	5	6	7	8	9	10	11
0,0		0,0	23,6					23,6		0,742
			23,6					23,6		0,742
9,5	36,8	6,8	36,9	0,89403	58,74	35,77	13,2	23,7	0,167	0,745
17,6	32,4	15,1	47,6	0,86274	72,05	50,21	23,9	23,7	0,303	0,745
	32,3		47,4	0,86338	71,79	49,88	23,6	23,8	0,300	0,748
28,3	25,8	26,8	57,9	0,84324	80,09	61,13	35,4	22,5	0,449	0,708
36,1	21,6	34,8	62,4	0,83836	82,06	64,14	40,0	22,4	0,508	0,704
47,9	15,8	47,2	66,3	0,83461	83,56	66,51	44,1	22,2	0,560	0,698
	16,0		66,4	0,83455	83,58	66,58	44,2	22,2	0,561	0,698
60,6	11,0	60,2	68,9	0,83142	84,82	68,60	47,3	21,6	0,600	0,679
	11,1		68,8	0,82242	84,42	67,92	46,7	22,1	0,593	0,695
68,5	8,4	68,2	70,5	0,82835	86,02	70,65	49,8	20,7	0,632	0,651
77,3	5,8	77,0	72,5	0,82527	87,22	72,76	52,8	19,7	0,669	0,619
	5,8		73,3	0,82473	87,43	73,11	53,6	19,7	0,680	0,619
85,5	4,0		75,5	0,81996	89,25	76,45	57,7	17,8	0,733	0,560
	4,1	85,3	74,8	0,81796	90,00	77,87	58,2	16,6	0,739	0,522
93,8	2,25	93,7	77,3	0,80616	94,31	86,64	67,0	10,3	0,850	0,324
99,8	—	99,8	78,8	0,78997	99,79	99,46	78,4	0,4	0,995	0,013

ВЫВОДЫ

1. Методом изотермической перегонки определены парциальные упругости пара спирта и воды над спиртоводными растворами, насыщенными соответственно $NaCl$ и NH_4Cl при 30° С.

2. Из полученных данных по парциальным упругостям пара спирта и воды рассчитаны активности этих компонентов в исследованных тройных системах (необходимые для расчета адсорбции по точному уравнению Гиббса).

3. Найдено, что обе соли повышают активность спирта в тройных системах, по сравнению с двойной, и понижают активность воды.

4. Из сопоставления изменения активностей, производимых обеими солями, с учетом их растворимости в спиртоводных растворах, сделано заключение о сравнительно большем, чем у NH_4^+-иона, сродстве Na^+-иона к воде и, обратно, о большем сродстве иона аммония к спирту.

Государственный институт
прикладной химии
Ленинград

Поступила
6. X. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Dobson, Journ. Chem. Soc. (Lond.), **127**, 2866, 1925.
2. J. Butler a. C. Robertson, Proc. Roy. Soc., A. **125**, 694, 1930.
3. В. А. Киреев и И. П. Ситников, Журн. физ. химии, 15, 492, 1941.
4. A. Taylor, Journ. Phys. Chem., 1, 724, 1897.
5. H. Bathrick, Journ. Phys. Chem., 1, 160, 1896.
6. А. В. Раковский, Труды Ин-та чист. хим. реакт., вып. 5, 1927.
7. М. С. Вревский, ЖРХО, **42**, 1, 1910.
8. Int. Crit. Tables, т. 3, стр. 290.
9. G. Akerlöf, Journ. Am. Chem. Soc., **54**, 4125, 1932.

О ПРИРОДЕ РЕАКЦИЙ РАЗВЕТВЛЕНИЯ ПРИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИЕНОВ

А. Д. Абкин, С. Н. Каменская и С. С. Медведев

Изучение природы реакций, ведущих к образованию разветвленных полимеров при полимеризации соединений с сопряженной системой двойных связей, представляет значительный интерес. В этой области, однако, до сего времени нет достаточной ясности. Представление о том, что разветвление полимерной частицы происходит в результате реакции между полимерным радикалом и полимерной частицей по месту двойной связи, экспериментально недостаточно обосновано.

Целью данной работы является количественная оценка вероятности реакций разветвления при полимеризации бутадиена-1,3, согласно схемам (I) и (II):

```
                         ↑
~~ CH2 – CH = CH – CH2 + ~~ CH2 – CH ~~→
                                  |
                                  CH                        (I)
                                  |
                                  CH2
        ~~ CH2 – CH ~~
                 |
                 CH – CH2 – CH = CH – CH2 ~~
                 |
                ↑CH2
                         ↑
~~ CH2 – CH = CH – CH2 + ~~ CH2 – CH = CH – CH2 ~~→
              ↑                                              (II)
          ~~ CH2 – CH – CH – CH2 ~~
                         |
                         CH2
                         |
                         CH
                         ‖
                         CH
                         |
                         CH2
                         ~
                         ~
```

Для изучения вопроса нами был применен кинетический метод исследования совместной полимеризации, описанный одним из нас ранее [1]. В качестве веществ, в известной степени моделирующих полибутадиеновые молекулы с одно- и двузамещенными двойными связями, были выбраны пентен-1 и 2. Была изучена кинетика совместной полимеризации этих веществ с винилацетатом. В качестве инциатора была применена перекись бензоила.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные продукты. Пентен-1 был синтезирован из аллилбромида и этилбромида через реакцию Гриньяра [2]. Полученный продукт после тщательной отмывки водой высушивался и перегонялся в атмосфере чистого азота. Отбиралась фракция, перегонявшаяся в интервале 29,5—30° С, $n_D^1 = 1,3712$.

Пентен-2 был приготовлен дегидратацией диэтилкарбинола [3]. Промытый и высушенный продукт перегонялся в атмосфере чистого азота, причем отбиралась фракция в интервале 36—36,5°С, $n_D^{20} = 1,3795$.

Винилацетат был получен из лабораторного препарата, который после промывки содой и водой высушивался и подвергался кратковремен-

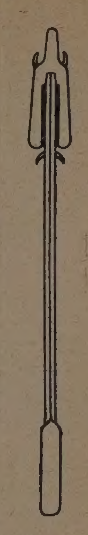
ной обработке перекисью бензоила (1% по весу) при 50° С. Винилацетат, отогнанный от частично заполимеризовавшейся жидкости, отличался высокой степенью чистоты, о чем можно было судить по отсутствию индукционного периода при его полимеризации. Очищенный продукт хранился при температуре сухого льда. Перекись бензоила была получена из препарата, содержащего 94—95% перекиси, переосаждением метанолом из хлороформенного раствора. Для опытов применялся препарат, содержащий 98,5—99% активной перекиси.

А п п а р а т у р а и м е т о д и к а. Кинетика полимеризации изучалась дилатометрически. Дилатометр представлял собой цилиндрическую ампулу емкостью 3,5 мл с припаянной капиллярной трубкой, внутренний диаметр которой $\approx 0,5$ мм. Верхняя часть капиллярной трубки была снабжена пришлифованной насадкой (рис. 1), предназначенной для улавливания избытка реакционной смеси, вытекающей из капилляра при погружении дилатометра в термостат.

Мономеры из градуированных ампул, в которых они хранились при температуре сухого льда, вводились в дилатометр в условиях вакуума (перекись бензоила вводилась в реакционную амнулу предварительно). Количественный учет мономеров производился по объему с точностью 0,05 мл.

Перед отпайкой в дилатометре создавалось давление азота 200 мм. Полимериция проводилась в ультратермостате при 50°С $\pm 0,05°$), причем изучалась начальная стадия процесса ($\sim 5\%$ превращения мономерной смеси). Отсчет уровня жидкости в капилляре производился при помощи катетометра.

Выход определялся по весу после удаления в вакууме внезаполимеризовавшихся мономеров, при этом вводилась поправка на инициатор.


Рис. 1. Схема дилатометра

РЕЗУЛЬТАТЫ

Были изучены начальные скорости раздельной полимеризации винилацетата, а также совместной полимеризации винилацетата с пентеном-1 и пентеном-2, при различных соотношениях мономеров. Скорости раздельной полимеризации пентенов были найдены экстраполяцией по экспериментальной кривой скорость — состав. Следует отметить, что совместные полимеры винилацетата и пентена представляли собой твердые продукты даже при высоких относительных количествах олефина в мономерной смеси. Значение экспериментально найденных скоростей полимеризации для систем различного состава приведены в табл. 1.

Как видно из этой таблицы, а также из рис. 2 и 3, прибавление к винилацетату незначительных количеств пентена приводит к резкому снижению общей скорости полимеризации.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Р а с ч е т к о н с т а н т с о п о л и м е р и з а ц и и α и β. Расчет констант α и β был выполнен по начальным скоростям полимеризации по методу, описанному ранее [1]. Для расчета было применено уравнение общей скорости совместной полимеризации (1), выведенное для случая обрыва на мономере при предположении о равенстве скоростей обрыва для полимерных радикалов обоего типа [4]:

$$\omega = \frac{(\lambda|A| + |B|)}{(|A| + |B|)} \frac{\omega_a \omega_b}{|C_0|} \left[\frac{\alpha|A|^2 + 2|A||B| + \beta|B|^2}{\omega_a \beta |B| + \lambda \omega_b \alpha |A|} \right], \quad (1)$$

где A и B — концентрации мономера A и соответственно B в исходной мономерной смеси, ω — скорость совместной полимеризации, ω_a и ω_b — скорости раздельной полимеризации мономера A и соответственно B, λ — коэффициент, характеризующий отношение констант скоростей инициирования за счет мономеров A и B.

Таблица 1

Совместная полимеризация винилацетата (A) с пентеном-1 и пентеном-2

	Состав (молярные доли)				Скорости		
	исх. смесь		сополимер		%/час	$\omega \cdot 10^6$ (моль/моль·сек)	
	A_0	B_0	a	b	экспер.	эксперимент	расчет
Пентен-1	1,000	—	—	—	24,350	68,000	
	0,950	0,050				—	8,340
	0,863	0,137	0,960	0,040	0,896	2,790	2,920
	0,745	0,255	0,910	0,090	0,444	1,200	1,310
	0,515	0,485	0,780	0,220	0,123	0,318	0,450
	0,239	0,761	0,482	0,518	0,028	0,073	0,147
	0,129	0,871	0,223	0,777	0,023	0,062	0,096
	—	1,000	—	—	0,020	0,056	0,096
Пентен-2	0,961	0,069	0,974	0,026	1,328	3,690	4,080
	0,905	0,095	0,937	0,063	0,612	1,700	1,600
	0,831	0,169	0,871	0,129	0,374	1,050	0,862
	0,498	0,502	0,666	0,334	0,086	0,235	0,206
	0,325	0,675	0,531	0,469	0,026	0,067	0,117
	—	1,000	—	—	0,010	0,028	

Рис. 2. Зависимость скорости совместной полимеризации винилацетата (A) и пентена-1 от состава исходной мономерной смеси; черные кружки — эксперимент; сплошная линия — расчет

Рис. 3. Зависимость скорости совместной полимеризации винилацетата (A) и пентена-2 от состава исходной мономерной смеси; черные кружки — эксперимент, сплошная линия — расчет

Вычисление констант сополимеризации* производилось по уравнению (2), полученному в результате преобразования (1) относительно α при $A + B = C_0 = 1$:

$$\alpha = \frac{\omega_a\,|B|}{\omega_b\,|A|}\;\frac{(\varepsilon\omega_b\,|B| - \omega)\,\beta + 2\varepsilon\omega_a\omega_b\,|A|\,|B|}{(\omega\lambda - \varepsilon\omega_a\,|A|)}\,^{**}. \qquad (2)$$

Наиболее удовлетворительное пересечение прямых, рассчитанных по уравнению (2) для опытов с различным соотношением моно-

* Для расчета α и β применялись экспериментальные значения скоростей полимеризации, выраженные в %/час (табл. 1).

** $\varepsilon = (\lambda|A| + |B|)$

меров в исходной смеси, имеет место при $\lambda = 1$. Найдены следующие значения констант сополимеризации:

Винилацетат (A) — пентен-1: $\alpha = 3{,}60$, $\beta = 0{,}40$.
Винилацетат (A) — пентен-2: $\alpha = 1{,}50$, $\beta = 0{,}25$.

Состав совместных полимеров. Значения α и β, приведенные выше, были нами использованы для расчета состава совместных полимеров. Расчет состава, результаты которого приведены в табл. 1, выполнен по уравнению (3), описанному нами ранее [5]:

$$a = \frac{K|A|}{K|A| + |B|}, \quad (3)$$

где a — молярная доля компонента A в сополимере $K = \frac{\alpha|A_0| + |B_0|}{\beta|B_0| + |A_0|}$.

Об ингибирующем действии пентена

Из табл. 1 и рис. 2 и 3, на которых приведены экспериментальные и расчетные значения скоростей полимеризации при различных соотношениях мономеров в исходной смеси, видно, что прибавление к винилацетату незначительных количеств олефина приводит к резкому ингибированию процесса полимеризации.

Наблюдающийся ингибиционный эффект следует рассматривать как результат реакции передачи между винилацетатным полимерным радикалом (растущая частица с винилацетатной концевой группой) и молекулами пентена-1 и 2, согласно схемам (III) и (IV)

$$\sim\sim \overset{\uparrow}{C}H_2 - \underset{\underset{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C=O}}{|}}{\underset{O}{|}}{CH} + CH_3CH_2CH_2CH = CH_2 \rightarrow \sim\sim CH_2 - \underset{\underset{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C=O}}{|}}{\underset{O}{|}}{CH_2} + CH_3CH_2CH = CH\overset{\uparrow}{C}H_2 \quad (III)$$

$$\sim\sim CH_2 - \overset{\uparrow}{\underset{\underset{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C=O}}{|}}{\underset{O}{|}}{CH}} + CH_3CH_2CH = CH.CH_3 \rightarrow \sim\sim CH_2 - \underset{\underset{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C=O}}{|}}{\underset{O}{|}}{CH_2} + CH_3CH_2CH = CH - \overset{\uparrow}{C}H_2 \quad (IV)$$

Как видно из этих схем, в обоих случаях в системе возникают мало реакционноспособные радикалы аллильного типа. Большая вероятность этих реакций обуславливается высокой реакционноспособностью винилацетатного радикала. При рассмотрении кинетики совместной полимеризации нами было показано [1], что активность радикалов возрастает в ряду: бутадиен, стирол, метилметакрилат, винилцианид, метилакрилат, винилацетат.

Следует думать, что малая полимеризационная способность пентена также обуславливается возникновением в системе малореакционноспособных радикалов аллильного типа в результате реакции между молекулой пентена и пентеновым радикалом.

Правильность нашего вывода о том, что ингибирующее действие пентена обусловлено реакциями передачи, подтверждается данными по сравнительной оценке относительной реакционноспособности мономерных молекул винилацетата и пентена к винилацетатному радикалу. Действительно, пользуясь значением индивидуальной константы скорости роста для винилацетата — $K_{A \cdot A} = 7500$ л/моль·сек. (при 50° С) [6], а также значениями константы сополимеризации для систем винилацетат (A) — пентен-1 (B_1) и винилацетат — пентен-2 (B_2), приведенными выше, находим следующие значения для констант скоростей совместного роста: $K_{A \cdot B_1} \approx 2100$; $K_{A \cdot B_2} \approx 5000$.

Полученные данные, хотя и являются приближенными, все же по-

зволяют сделать вывод о том, что по относительной реакционноспособности к винилацетатному радикалу молекулы пентена-1 и 2 мало отличаются от винилацетата.

В соответствии с положением об антибатности между реакционноспособностью мономеров и радикалов [6, 4] можно считать, что радикалы пентена мало отличаются по реакционноспособности от высокоактивного радикала винилацетата. В свете этих представлений легко объяснить практически полное отсутствие у пентена склонности к раздельной полимеризации, а также ингибирующее действие пентена в системе: винилацетат — пентен.

В этих случаях в системе возникают малореакционноспособные радикалы, с которыми малоактивные молекулы винилацетата или пентена практически или вообще не реагируют, или реагируют с весьма малой скоростью (акты роста). Представление о том, что возникновение этих радикалов обусловлено реакциями передачи, наглядно подтверждается опытными данными, согласно которым ингибирование не наблюдается при полимеризации стирола в присутствии пентена.

Таблица 2

Стирол (моль/л)	$\omega \cdot 10^6$ (моль/л·сек.)	
	эксп.	расчет
6,26	17,70	15,40
4,10	7,65	8,19
2,94	5,39	4,82

Скорость полимеризации стирола в этом случае удовлетворительно описывается (табл. 2) кинетическим уравнением следующего вида:

$$\omega = K\,|c|^{3/2} \quad (c \text{ — концентрация стирола}).$$

Различное поведение пентена в присутствии винилацетата и стирола обусловлено высокой реакционноспособностью винилацетатного радикала и малой реакционноспособностью стирольного радикала. Различное поведение этих радикалов в актах передачи было рассмотрено Х. С. Багдасарьяном [7].

О природе реакций разветвления

Приведенные данные об относительной реакционноспособности пентена-1 и 2 позволяют оценить удельную скорость элементарного акта взаимодействия бутадиенового радикала с молекулой полибутадиена по месту соответствующей двойной связи.

Из данных по совместной полимеризации стирола (C) и винилацетата (BA) было найдено, что значение константы сополимеризации

$$\beta = \frac{K_{C \cdot C}}{K_{C \cdot BA}} = 55 \; [4].$$

Принимая, согласно литературным данным [8], значение для индивидуальной константы скорости роста $K_{C \cdot C} = 39{,}60$ л/моль·сек. (при 50°), находим значение $K_{C \cdot BA} = 0{,}72$.

Выше было показано, что по относительной реакционноспособости винилацетат активнее пентена-1 (B_1) в $\sim 3{,}5$ раза и пентена-2 (B_2) — в $\sim 1{,}5$ раза. В соответствии с этим удельные скорости взаимодействия пентенов со стирольным радикалом принимают следующие значения:

$$K_{C \cdot B} \approx 0{,}2 \text{ и } K_{C \cdot B_2} \approx 0{,}5.$$

Согласно данным, полученным нами ранее [4], относительная реакционноспособность бутадиенового радикала ($Б^{\cdot}$) меньше стирольного радикала приблизительно в четыре раза. При внесении этой поправки удельные скорости взаимодействия бутадиенового радикала с молекулами пентена принимают значения: $K_{Б \cdot B_1} \approx 0{,}05$ и $K_{Б \cdot B_2} \approx 0{,}12$*.

* Константы даны в единицах л/моль·сек. при 50°С.

Чрезвычайно низкие скорости, с которыми протекают рассматриваемые элементарные реакции, приводят к выводу о том, что при радикальной полимеризации бутадиена-1,3 вероятность реакций разветвления за счет взаимодействия бутадиеновых радикалов с молекулами полибутадиена по месту одно- или двузамещенной двойной связи, согласно схемам (I) и (II), чрезвычайно мала, и что образование разветвленных полимеров в этом случае обусловлено реакциями другого рода. Очевидно, наиболее вероятными реакциями являются реакции передачи цепи, которые обеспечивают возникновение центров разветвления в результате отрыва бутадиеновым радикалом атома водорода от метиленовой группы полибутадиеновой молекулы. Реакция передачи такого рода вполне вероятна, поскольку в этом случае гибель бутадиенового (аллильного) радикала сопровождается генерацией другого радикала такой же природы. Наличие этих реакций не может быть обнаружено кинетически.

Возникновение центров разветвления в результате реакции между молекулой перекиси и молекулой полибутадиена по месту двойной связи требует, как известно, аналогично реакциям инициирования, энергии активации 25 ккал/моль. Энергия активации реакции передачи составляет около 10 ккал/моль, и, следовательно, вероятность этой реакции значительно больше, чем обычной реакции инициирования.

ВЫВОДЫ

1. Изучены начальные скорости раздельной полимеризации винилацетата, пентена-1 и 2, а также скорости совместной полимеризации винилацетата с указанными олефинами. По начальным скоростям реакции найдены константы сополимеризации.

2. При исследовании совместной полимеризации винилацетата с пентеном-1 и 2 установлено резкое ингибирование процесса пентенами. Рассмотренный опытный материал позволяет заключить, что наблюдающееся ингибирование обусловлено реакциями передачи цепи, в результате которых возникают малореакционноспособные радикалы аллильного типа.

3. Дана оценка удельных скоростей реакции взаимодействия пентенов с радикалами винилацетата, стирола и бутадиена. Показана весьма малая вероятность образования разветвленных полимеров за счет реакции между бутадиеновым радикалом и полибутадиеновой молекулой по месту соответствующей двойной связи.

4. Сделано заключение о том, что одной из наиболее вероятных реакций, ведущих к разветвлению полимерной частицы при полимеризации бутадиена-1,3, является реакция передачи цепи. При этом взамен гибнущего полимерного бутадиенового радикала возникает другой радикал аналогичной природы.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила
30. X. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Абкин, ДАН, 75, 3, 403, 1950.
2. Morrish a. Gaubert, Journ. Am. Chem. Soc., 49, 885, 1927.
3. Синтезы органических препаратов, т. II, 15, 1932.
4. А. Д. Абкин, Диссертация, Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова, 1951.
5. Л. М. Гиндин, А. Д. Абкин и С. С. Медведев, Журн. физ. химии, 21, 1269, 1947.
6. Х. С. Багдасарьян, Диссертация, Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова, 1950.
7. Х. С. Багдасарьян, Журн. физ. химии, 23, 1375, 1949.
8. Bamford a. Dewar, Proc. Roy. Soc. A., 192, 309, 1948.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ СОСТОЯНИЯ ПРОДУКТОВ СГОРАНИЯ В ЗАМКНУТОМ ОБЪЕМЕ

А. И. Розловский и Ю. Х. Шаулов

Определение равновесного состава частично диссоциированных продуктов сгорания при высоких температурах является одной из важнейших прикладных задач термодинамики, неоднократно возникающей при расчетах режима работы разнообразных двигателей. Целесообразно разграничить два основных вида условий опыта, от которых существенно зависит методика вычислений: протекание реакции при постоянном давлении и постоянном объеме. Методика расчетов первого типа применяется для нахождения состояния продуктов сгорания и истечения из сопла реактивного двигателя. Методика таких расчетов подробно изложена в работе Я. Б. Зельдовича и А. И. Полярного [1]. Вторая задача возникает при определении состояния продуктов сгорания в замкнутом объеме. Она служит целям изучения различных термодинамических характеристик при высоких температурах методом снятия индикаторной диаграммы при взрывах горючих смесей в жесткой бомбе и определения максимального давления взрыва.

Такие исследования проводились многими авторами, их техника хорошо разработана. Наиболее распространенная методика расчета состояния продуктов сгорания в замкнутом объеме принадлежит Льюису и Эльбе [2] и подробно изложена в их монографии. Эта методика дает вполне надежные результаты, однако несколько видоизмененная она становится проще и удобнее для практических расчетов. Методика Льюиса и Эльбе основана на вычислении равновесного состава, выражаемого числом молей каждого компонента в определенном объеме продуктов сгорания, в то время как расчет удобнее вести через их парциальные давления. Упрощает расчет и введение стандартных теплосодержаний, отсчитываемых от условного нуля. Особенно существенные упрощения могут быть достигнуты для сложных многокомпонентных систем со многими равновесными процессами.

Мы использовали метод Я. Б. Зельдовича и А. И. Полярного, видоизменив его таким образом, чтобы он стал применимым для расчетов равновесий в замкнутом сосуде. Применение принципов расчета по Я. Б. Зельдовичу и А. И. Полярному к задаче об определении состояния смеси в замкнутом объеме оказывается более удобным, чем для рассмотрения задачи этих авторов о сгорании при постоянном давлении, так как не тре ует ряда неизбежных в их расчетах и достаточно громоздких приближенных вычислений. Предложенный метод мы использовали для решения задач об определении термодинамических функций одного из компонентов смеси продуктов реакции по известному значению общего давления смеси в бомбе. Нами рассмотрены вопросы об определении энергии диссоциации при абсолютном нуле для одной избранной реакции, вычислении теплоемкости одного из компонентов, а также введении поправки на градиент температуры в продуктах горения.

Определение состояния продуктов сгорания в замкнутом объеме

Рассмотрим равновесную газообразную смесь продуктов сгорания, состоящую из n компонентов, образованных m элементами. Состояние системы однозначно описывается n парциальными давлениями ее компонентов и их температурой. Следовательно, для нахождения равновесного состояния необходимо решить систему из $n + 1$ уравнений с таким же числом неизвестных. Это вытекает из доказанной Я. Б. Зельдовичем [3] однозначности состояния любой системы продуктов сгорания.

Очевидно, что для системы, образованной из m элементов, в силу закона сохранения вещества можно составить такое же число уравнений материального баланса. В силу адиабатических условий сгорания смеси в бомбе можно составить еще одно уравнение — сохранения энергии. Следовательно, при равновесном состоянии смеси продуктов сгорания должны осуществляться такие условия, при которых парциальные давления компонентов связаны между собой $n - m$ независимыми уравнениями равновесия, однозначно определяющими состав смеси.

Обозначим через $p_1, p_2 \ldots p_i \ldots p_n$ — парциальные давления соответствующих компонентов смеси n продуктов сгорания, $p_1^0\ p_2^0 \ldots p_j^0 \ldots$, p_l^0 — парциальные давления l исходных веществ при температуре T_0 и общем давлении p_0. Обозначим далее через $a_1^1\ a_2^1 \ldots a_i^1 \ldots a_n^1$ стехиометрические коэффициенты, определяющие содержание элемента M_1 в компонентах $1, 2 \ldots i \ldots n$ (значения a_i могут быть равны и нулю), $a_1^2\ a_2^2 \ldots a_i^2 \ldots a_n^2$ — то же для элемента M_2 и т. д. до $a_1^m\ a_2^m \ldots a_i^m \ldots a_n^m$ для элемента M_m включительно. Аналогично для исходных веществ введем обозначения: $a_1^{01}, a_2^{01} \ldots a_j^{01} \ldots a_l^{01}$ для M_1 и т. д. до $a_1^{0m}, a_2^{0m} \ldots, a_j^{0m} \ldots a_l^{0m}$ для M_m. Обозначим через $\{M_1\}\ \{M_2\} \ldots, \{M_m\}$ парциальные давления элементов $M_1, M_2 \ldots M_m$, которые они имели бы при полной диссоциации всех компонентов на атомы при температуре продуктов сгорания T. Для смеси продуктов сгорания можно записать:

$$\begin{aligned} \{M_1\} &= a_1^1 p_1 + a_2^1 p_2 + \ldots + a_i^1 p_i + \ldots + 1_n p_n; \\ \{M_2\} &= a_1^2 p_1 + a_2^2 p_2 + \ldots + a_i^2 p_i + \ldots + a_n^2 p_n; \\ \{M_m\} &= a_1^m p_1 + a_2^m p_2 + \ldots + a_i^m p_i + \ldots + a_n^m p_n. \end{aligned} \qquad (1)$$

Применяя аналогичные рассуждения к смеси исходных веществ, получаем

$$\begin{aligned} \{M_1\} &= (a_1^{01} p_1^0 + a_2^{01} p_2^0 + \ldots + a_j^{01} p_j^0 + \ldots + a_l^{01} p_l^0) \frac{T}{T_0}; \\ \{M_2\} &= (a_1^{02} p_1^0 + a_2^{02} p_2^0 + \ldots + a_j^{02} p_j^0 + \ldots + a_l^{02} p_l^0) \frac{T}{T_0}; \\ \{M_m\} &= (a_1^{0m} p_1^0 + a_2^{0m} p_2^0 + \ldots + a_j^{0m} p_j^0 + \ldots + a_l^{0m} p_l^0) \frac{T}{T_0}. \end{aligned} \qquad (2)$$

Системы уравнений (1) и (2) образуют m искомых уравнений материального баланса.

Уравнения равновесия могут быть записаны в виде:

$$\begin{aligned} K_1 &= \prod_n {}_1\, p_i^{q_i}; \\ K_2 &= \prod_n {}_2\, p_i^{q_i}; \\ &\ldots\ldots\ldots\ldots \\ K_{n-m} &= \prod_n {}_{n-m}\, p_i^{q_i}, \end{aligned} \qquad (3)$$

где q_i — соответствующие стехиометрические коэффициенты в уравнениях равновесия (q_i могут быть также равны нулю).

Поскольку сгорание происходит в замкнутом объеме, последнее уравнение — сохранения энергии — следует записывать в виде равенства внутренних энергий исходной смеси — $E_0^{T_0}$ и продуктов сгорания при температуре горения T_b — E^{T_b}, заключенных во всем объеме взрывной бомбы V:

$$E_0^{T_0} = E^{T_b}. \qquad (4)$$

Как указывалось выше, расчеты удобнее вести через энтальпии H, отсчитываемые от единого нуля. Мы принимаем, например, для смеси продуктов сгорания, состоящей из четырех элементов — водорода, кислорода, углерода и азота, систему отсчетов Я. Б. Зельдовича и А. И. Полярного, при которой за нуль приняты энтальпии газообразных углекислоты, воды, кислорода и азота при абсолютном нуле. Такую систему отсчетов нетрудно распространить на смеси, содержащие и другие элементы.

Поскольку

$$E = H - pV, \quad (5)$$

уравнение (4) принимает вид:

$$H_0^{T_0} - p_0V = H^{T_b} - p_bV, \quad (6)$$

где $H_0^{T_0}$ и H^{T_b} — энтальпии смеси до и после сгорания, p_b — давление продуктов сгорания при температуре горения.

Выражая энтальпию смеси n компонентов через стандартные энтальпии каждого компонента H_1, $H_2 \ldots$, $H_i \ldots$ H_n (индекс нуль при H^0 опущен) и число молей N_1, $N_2 \ldots N_i \ldots N_n$* в объеме V при температуре T, запишем:

$$H^T = N_1^T H_1^T + N_2^T H_2^T + \ldots + N_i^T H_i^T + \ldots + N_n^T H_n^T = \sum_n N_i^T H_i^T. \quad (7)$$

Поскольку

$$N_i^T = \frac{p_i^T}{RT}, \; H^T = \frac{V}{RT} \sum_n p_i^T H_i^T. \quad (8)$$

При этом уравнение сохранения энергии принимает вид:

$$\frac{1}{RT_0} \sum_l p_j^0 H_j^{T_0} - p_0 = \frac{1}{RT_b} \sum_n p_i^{T_b} H_i^{T_b} - \sum_n p_i (T_b). \quad (9)$$

Для нахождения равновесного состояния продуктов горения исходим из произвольной температуры, предположительно близкой к температуре горения, для которой вычисляется $n - m$ значений констант равновесия и m значений условных парциальных давлений компонентов в атомарном состоянии $\{M_1\}$, $\{M_2\}, \ldots$, $\{M_m\}$, определяющих условия материального баланса. Решая численным способом систему уравнений (1) — (3), находим равновесный состав продуктов сгорания при избранной температуре.

Аналогичные вычисления производятся для нескольких температур в интервале, включающем температуру горения. Для ее определения служит последнее уравнение — сохранения энергии (9). На основании результатов вычисления равновесного состава определяем для каждой исследованной температуры значение функции:

$$f_E(T) = \frac{1}{RT} \sum_n p_i^T H_i^T - \sum_n p^T.$$

Строя график зависимости величины $f_E(T)$ от температуры, определяем точку пересечения кривой $f_E(T)$ с прямой $f_E(T_0) = \frac{1}{RT_0} \sum_l p_j^0 H_j^0 - p_0$, отвечающую условию

$$f_E(T_b) = f_E(T_0) \quad (10)$$

и определяющую температуру горения смеси T_b.

Из графика зависимости величины $\sum_n p_i$ от температуры по известному значению T_b определяем величину $p_b = \sum_n p_i (T_b)$, отвечающую макси-

---

* Величины N_1, $N_2 \ldots N \ldots N_n$ зависят от температуры.

мальному давлению, развивающемуся при горении смеси в бомбе. Сравнение вычисленной величины p_b с экспериментальным значением давления взрыва позволяет произвести проверку выбора исходных термодинамических функций, на основании которых выполнялся расчет, или определение одной из неизвестных величин.

Определение термодинамических характеристик исследуемого компонента

Для определения теплового эффекта избранной реакции исходим из наиболее вероятного значения этой величины, предположительно близкого к истинному, и, исходя из него, вычисляем значения одной из констант равновесия и теплосодержание соответствующего компонента. При этом все остальные теплосодержания и константы равновесия, не зависящие от искомого теплового эффекта, считаются известными. Изменение теплового эффекта одной из реакций меняет только нулевое значение вычисляемой энтальпии, температурная зависимость которой остается неизменной. Константу равновесия исследуемой реакции вычисляем по уравнению:

$$\ln K = \frac{1}{R}\left(\Delta q_i \Phi_i^* - \frac{\Delta q_i H_i^{T=0}}{T}\right), \tag{11}$$

где $\Delta q_i \Phi_i^*$ — изменение термодинамического потенциала системы (для $p = \text{const}$) при реакции, $-\Delta q_i H_i^{T=0}$ — ее тепловой эффект при абсолютном нуле. При этом изменение определяемого теплового эффекта сказывается только на величине $\Delta q_i H_i^{T=0}$.

После нахождения термодинамических функций для наиболее вероятного значения $\Delta q_i H_i^{T=0}$ произвольно варьируем эту величину на несколько б. калорий от избранного значения, определяя и здесь ряд теплосодержаний и констант равновесия. Такие вычисления производятся для нескольких (минимально двух) значений величины $\Delta q_i H_i^{T=0}$, бо́льших и меньших основного. Для каждого значения $\Delta q_i H_i^{T_0}$ проводится расчет равновесного состояния продуктов сгорания и вычисляется величина $\sum\limits_n p_i(T_b)$. Строя график зависимости этой величины от $\Delta q_i H_i^{T=0}$, определяем по экспериментальному значению максимального давления взрыва истинное значение величины $\Delta q_i H_i^{T=0}$. Этот же график дает возможность оценить ошибку вычисления теплового эффекта при данной погрешности в определении давления взрыва. Точность метода тем выше, чем больше температура горения, а с нею и степень диссоциации.

Задача об определении теплоемкости одного из компонентов при высоких температурах может быть решена только приближенно. Искомая величина входит как в уравнение энергии (9), так и в одно или несколько уравнений для констант равновесия (11), при этом не в постоянную его часть $\Delta q_i H_i^{T=0}$, как в предыдущей задаче, а в слагаемое, зависящее от изменения энтропии. Каждая из величин $q_i \Phi_i^*$ уравнения (11) не определяется однозначно значением H_i^T, но всей функцией изменения теплоемкости i-го компонента при различных температурах в интервале от 0 и до T°K, которая не может быть определена одним давлением взрыва исследуемой смеси.

В связи с этим затруднением Льюис и Эльбе считают исследуемый компонент недиссоциированным, после чего неизвестная величина входит только в уравнение энергии. Мы предлагаем другой приближенный метод, который, если принять метод Льюиса и Эльбе за первое приближение, следует считать методом второго приближения. Это приближение

состоит в том, что диссоциация исследуемого компонента учитывается по ее известному тепловому эффекту и приближенным значением теплоемкостей.

При отсутствии каких бы то ни было спектральных данных теплоемкости определяются либо в предположении полного насыщения колебательных степеней свободы молекулы, либо по оцениваемым методом аналогии ожидаемым частотам соответствующих колебаний. Учитывая высокую температуру продуктов сгорания, при которой теплоемкости всех веществ не слишком отличаются от предсказываемого элементарной теорией значения $3zR$, где z — число атомов в молекуле, следует считать, что такое приближение не будет чрезмерно грубым.

Определив значения констант диссоциации исследуемого вещества, мы выполняем обычным способом расчет состояния равновесия продуктов сгорания, подбирая в уравнении (9) такое значение H_x^T исследуемого вещества, при котором вычисленное значение давления взрыва совпадает с экспериментальным. Результаты такого приближенного расчета будут тем ближе к истинным, чем меньше диссоциация исследуемого вещества. Изменяя за счет состава смеси температуру горения, можно измерить теплосодержания исследуемого компонента при различных температурах и определить не только среднее (в интервале 0 — T°K), но и текущее значение теплоемкости путем графического дифференцирования зависимости H_x^T от температуры.

Техника вычисления заключается в том, что величина H_x^T приближенно оценивается при помощи тех же методов, которые применялись при определении константы диссоциации. Полученные значения H_x^T варьируем на произвольную постоянную величину ΔH (3 — 5 ккал/моль), получая три ряда теплосодержаний:

$$H_x,\ H'_x = H_x + \Delta H \text{ и } H''_x = H_x - \Delta H.$$

Рассчитывая обычными методами равновесный состав для нескольких температур в интервале, включаем T_b; определяем три значения T_b, соответствующие трем значениям H_x, а отсюда и три значения величины $\sum\limits_n p_i(T_b)$. Строя график зависимости величины $\sum\limits_n p_i(T_b)$ от H_x, определяем по экспериментальному значению максимального давления взрыва истинное значение H_x, а значит, и ΔH. Если экспериментальное значение давления взрыва лежит за пределами интервала изменения расчетных значений p_b, H_x варьируется на новую, большую величину, для которой снова рассчитывается p и т. д., пока экспериментальное значение не окажется внутри интервала рассчитанных значений p_b.

Поправка на градиент температуры в продуктах сгорания

Для уточнения расчета давления взрыва следует ввести поправку на температурный градиент в продуктах сгорания, являющийся следствием Махе-эффекта [4]. В основу нашего расчета положены те же принципы, что и у Льюиса и Эльбе, но само вычисление, основанное на графических приемах, очевиднее и удобнее.

Так же как Льюис и Эльбе, мы рассчитываем четыре состояния элемента газового объема в бомбе: начальное, характеризующееся давлением p_0 и температурой T_0, состояние адиабатического сжатия до сгорания — p_a и T_a; сгорание при постоянном давлении p_a с повышением температуры до T_c и адиабатическое сжатие продуктов сгорания — p_k, T_k. Принимаем по Льюису и Эльбе, что при общем давлении в системе p доля сгоревшего газа y определяется выражением:

$$y = \frac{p - p_0}{p_k - p_0}. \qquad (12)$$

Эффективные показатели адиабат сжатия второго и четвертого состояний γ_a и γ_k могут быть вычислены по уравнениям:

$$\gamma_a = \frac{\sum\limits_{l} p_j^0 (H_j^{T_a} - H_j^{T_0})}{\sum\limits_{l} p_j^0 [H_j^{T_a} - H_j^{T_0} - R(T_a - T_0)]}; \quad (13)$$

$$\gamma_k = \frac{\frac{1}{T_k} \sum\limits_{n} p_i^{T_k} H_i^{T_k} - \frac{1}{T_c} \sum\limits_{n} p_i^{T_c} H_i^{T_c}}{\frac{1}{T_k} \sum\limits_{n} p_i^{T_k} (H_i^{T_k} - RT_k) - \frac{1}{T_c} \sum\limits_{n} p_i^{T_c} (H_i^{T_c} - RT_c)}. \quad (14)$$

Состояние продуктов сгорания определяется для нескольких заданных значений y. Принимая в уравнении (12) $p = p_a$, находим:

$$y = \frac{p_0}{p_k - p_0} \left[\left(\frac{T_a}{T_0} \right)^{\frac{\gamma_a}{\gamma_a - 1}} - 1 \right]. \quad (15)$$

Величина p_k в уравнении (15) и в дальнейшем может быть с достаточной точностью заменена на p_b. Величина γ_a, в свою очередь, является функцией T_a. Строя по уравнению (13) график зависимости γ_a от T_a, мы определяем для заданных T_a при помощи уравнения (15) ряд значений y. Значения T_a для избранных вначале y определяются графически.

Поскольку сгорание элемента объема происходит при постоянном давлении,

$$\sum_{l} N_j H_j^{T_a} = \sum_{n} N_j^{T_c} H_i^{T_c}; \quad (16)$$

откуда

$$\frac{1}{T_0} \sum p_j^0 H_j^{T_a} = \frac{1}{T_c} \sum_{n} p_i^{T_c} H_i^{T_c}. \quad (17)$$

Величина T_c определяется точкой пересечения кривой зависимости $\frac{1}{T} \sum\limits_{n} p_i^T H_i^T$ и прямой $\frac{1}{T_0} \sum\limits_{l} p_j^0 H_j^{T_0}$ от температуры.

Величина T_k определяется точкой пересечения кривой зависимости $\gamma_k(T_k)$, построенной по уравнению (14), и кривой $T_k(\gamma_k)$, построенной для заданного y, а значит, и p_a, по адиабате сжатия продуктов сгорания. Величина $\gamma_k(T_k)$ вычисляется для каждого T_k при помощи графиков зависимости величин $\frac{1}{T} \sum\limits_{n} p_i^T H_i^T$ и $\frac{1}{T} \sum p_i^T (H_i^T - RT)$ от температуры.

Далее необходимо ввести поправку на возрастание общего давления за счет диссоциации. Обозначая через η изменение числа молекул при диссоциации продуктов реакции, запишем:

$$\eta = \frac{\sum\limits_{n} p_i^T}{\sum\limits_{s} p_{r\,(\text{асс})}^T}; \quad (18)$$

где $p^T_{r\,(\text{асс})}$ — парциальное давление r-го компонента (из s) недиссоциированной смеси при температуре T. Величина η определяется графической интерполяцией для заданных T_k.

Все полученные сведения о состоянии отдельных элементов газового объема позволяют вычислить величину p_k по уравнению

$$p_k = p_b \frac{\int\limits_0^1 T_k \eta (T_k)\, dy}{T_k \eta (T_b)}, \tag{19}$$

в котором интервал правой части находится численным методом.

Выводы

1. Предложен метод вычисления равновесного состояния продуктов сгорания в замкнутом объеме через парциальные давления компонентов, отличающийся от метода Льюиса и Эльбе простотой и единообразием расчетов.

2. Предложенный метод применен к задачам об определении теплового эффекта одной из реакций диссоциации и теплоемкостей одного из компонентов диссоцированной смеси.

3. Дана методика вычисления поправки к давлению взрыва на температурный градиент внутри взрывного сосуда.

Академия наук Азербайджанской ССР
Институт физики и математики

Поступила
11. XI. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Б. Зельдович и А. И. Полярный, Расчеты тепловых процессов при высоких температурах, и-во бюро новой тех ики, 1947.
2. Б. Льюис и Г. Эльбе, Горение, пламя и взрывы в газах, ИЛ, 1948.
3. Я. Б. Зельдович, Журн. физ. химии., 11, 685, 1938.
4. H. Mache, Die Physik d. Verbennung serscheinungen, 1918.

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

XXIV. ХОЛОДНОПЛАМЕННОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПРОПАНА

М. И. Гербер и М. Б. Нейман

Низкотемпературное окисление пропана изучал ряд исследователей. Пиз и Мунро [1—6] исследовали влияние стенок на кинетику окисления, зависимость скорости реакции от температуры и добавок ацетальдегида. Они нашли в продуктах реакции органические перекиси, альдегиды, спирты, кислоты, пропилен, этилен, водород, CO, CO_2 и H_2O. При некоторых условиях Мунро наблюдал после длинного периода индукции несколько последовательных холодных пламен. Гаррис и Эгертон [7] исследовали окисление пропана в области температур 300—350° С и получили данные, близкие к результатам предыдущих исследователей. Ньюитт с сотрудниками [8] изучил кинетику окисления пропана в области холодных пламен и произвел тщательные анализы ряда продуктов, получающихся по ходу окисления. Он наблюдал при некоторых давлениях и температурах ряд последовательных вспышек холодного пламени. Авторы перечисленных выше работ приписывают ацетальдегиду особую роль при окислении пропана. Ньюитт, в частности, считает, что холодное пламя пропана возникает в тот момент, когда концентрация ацетальдегида, накопляющегося во время периода индукции, достигает критического значения. Поэтому примесь ацетальдегида значительно сокращает период индукции.

В наших работах, посвященных исследованию холоднопламенного окисления углеводородов, был обнаружен эффект сильного сокращения периода индукции под влиянием примеси незначительных количеств органических перекисей [9]. При исследовании механизма окисления бутана нами было показано [10], что органические перекиси сокращают период индукции холодного пламени в 10—20 раз эффективнее, чем ацетальдегид. В связи с тем, что в цитированной выше литературе вопрос о роли перекисей при возникновении холодного пламени пропана недостаточно освещен, мы поставили настоящую работу.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление исходных веществ и методика работы

Пропан для исследования готовился гидрированием пропилового спирта на MoS_2 по Молдавскому. В автоклав емкостью 1,35 л загружалось 90 г нормального пропилового спирта и 10 г катализатора. Давление водорода доводили до 60 ат и температуру вращающегося автоклава повышали до 340° С. Реакция заканчивалась приблизительно через 5 час. После охлаждения автоклава пропан пропускался через крепкую H_2SO_4, сушился $CaCl_2$ и конденсировался в ловушке, охлаждаемой жидким воздухом. Далее пропан подвергался разгонке на колонке Подбильняка, причем для опытов бралась фракция, кипящая при —45°С.

Кислород и перекись этила готовились и очищались, как описано в наших предыдущих работах [10]. Эксперименты проводились статическим методом на установке, описанной в работе М. И. Гербер и М. Б. Неймана [11].

Область холодного пламени и кинетика окисления

Определенные нами области горячего и холодного пламени в эквимолекулярной смеси пропана с кислородом практически совпадают с областями, полученными в работе Ньюитта и Торнеса [8]. При давлении 400 мм

выше 440° С лежит область горячего пламени. От 440 до 390° С простирается область медленного окисления. Холодное пламя возникает между 270 и 390° С. Ниже 270° С имеет место медленная реакция.

Для того чтобы дать представление о характере окисления смеси $C_3H_8 + O_2$ в различных областях, на рис. 1 приведен ряд кинетических кривых, снятых при различных температурах и постоянном давлении $p_0 = 400$ мм.

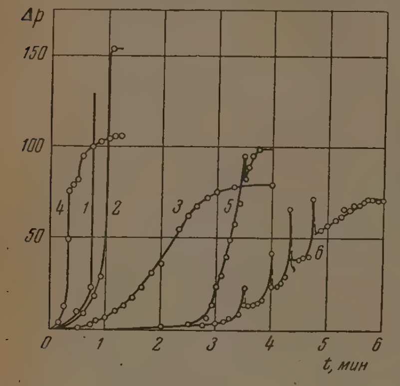


Рис. 1. Кинетика окисления эквимолекулярной смеси пропана с кислородом при 411 мм и 440° С (кривая *1*) и при 400 мм и температурах 440, 410, 335, 300 и 280°С (кривые *2*—*6*)

Из сравнения приведенных на рис. 1 кривых зависимости прироста давления от времени для ряда опытов видно, что с понижением температуры мы из области горячего пламени (440° С) попадаем в область тихого окисления, а затем в область холодного пламени. Дальнейшее снижение температуры приводит к появлению нескольких холодных пламен. Кривая *3* показывает кинетику медленной реакции в смеси $C_3H_8 + O_2$, а кривые *4*, *5* и *6* показывают появление холодных пламен, число которых увеличивается с понижением температуры.

На кривой *6* ясно видны моменты образования четырех холодных пламен через интервалы, равные приблизительно 20—25 сек. Каждое появление пламени сопровождается быстрым подъемом, а его потухание — столь же быстрым падением давления. Кривые *4* и *5* отвечают образованию двух холодных пламен, причем второе холодное пламя появляется раньше, чем первое затухает. При температуре 440° С и $p_0 =$ 411 мм (кривая *1*) образуется одно горячее пламя, легко наблюдаемое и сопровождаемое отложением сажи на стенках нижней части реакционного сосуда.

Снятые нами кинетические кривые окисления пропана находятся в хорошем согласии с данными, полученными в предыдущих работах.

Следует отметить то обстоятельство, что благодаря наличию холодного пламени скорость окисления пропана, как функция температуры, имеет хорошо выраженный максимум в области 330—340° С.

Среднюю скорость реакции в нашем случае проще всего можно оценить по времени, отвечающему подъему давления, равному $^1/_2\Delta p_{\text{макс}}$. Если это время обозначить $t_{50\%}$, то средняя скорость реакции пропорциональна величине $1/t_{50\%}$.

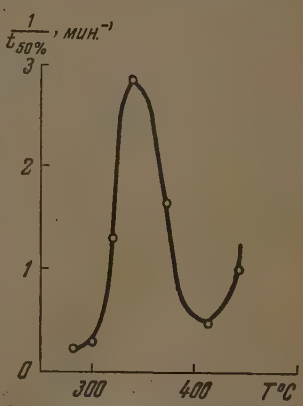


Рис. 2. Зависимость средней скорости $1/t_{50\%}$ окисления пропана от температуры

На рис. 2 изображена полученная нами зависимость скорости реакции окисления пропана от температуры. Как видно из рисунка, эта скорость достигает максимального значения при $T \approx 335°$ С. При повышении температуры до 410° С средняя скорость окисления резко убывает. Выше 410° С скорость реакции снова начинает возрастать вплоть до температуры воспламенения.

Накопление альдегидов и перекисей во время периода индукции

Мы производили опыты со смесью $C_3H_8 + O_2$ при $T = 280°$ C и $p_0 = 400$ мм, отбирая пробы для анализа на перекиси и альдегиды в конце периода индукции. Некоторые результаты наших анализов, выполненных полярографическим методом, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты анализов кислородсодержащих продуктов, образовавшихся во время периода индукции холодного пламени при $T = 280°$ C и $p_0 = 400$ мм

Время взятия пробы, мин.	Δp, мм	Найдено		
		$[CH_2O]$, мм	[Высш. альд], мм	[Рег], мм
2	1	0,3	0,1	0,2
3	3	3,6	2,1	1,0

Во время периода индукции накапливаются альдегиды, а также перекиси, восстанавливающиеся в кислой среде при — 0,3 и — 0,6 V, причем последней образуется приблизительно в два раза больше, чем первой. Парциальные давления перекисей, приведенные в таблице, рассчитаны по высоте суммарной волны.

Таким образом при окислении пропана, так же как и в случае окисления этана, во время периода индукции происходит накопление перекисей, формальдегида и высших предельных альдегидов.

Влияние добавок перекиси этила

Мы исследовали влияние примеси перекиси этила на период индукции холодного пламени в эквимолекулярной смеси пропана и кислорода.

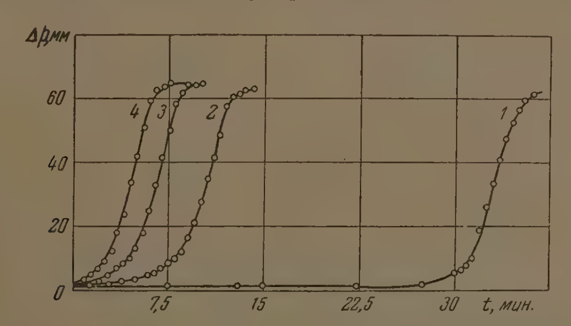


Рис. 3. Кинетика реакции в смеси $C_3H_8 + O_2$ (кривая *1*) и в той же смеси с добавками 0,118; 0,414 и 1,06% перекиси этила (кривые *2—4*); $T = 270°$C и $p = 388$ мм

Так же как и при окислении этана, добавки перекиси сильно уменьшают период индукции и время 50% окисления пропана.

Результаты этих опытов приведены в табл. 2 и 3 и на рис. 3 и 4.

Опыты при $T = 270°$ C и $p_0 = 388$ мм проведены на 20 мм, а опыты при $T = 290°$ C и $p_0 = 245$ мм на 140 мм ниже границы области холодного пламени. Эти опыты показывают, что индуцировать холодное пламя с боль-

шой глубиной окисления небольшими добавками перекиси (меньше 1%) не удается.

Как и в случае окисления этана, при больших добавках перекиси к пропану перекись при впуске в реакционный сосуд воспламеняется, частично вовлекает в быстрое окисление пропан, а затем через 10—20 сек. начинается процесс медленного окисления.

Таблица 2

Влияние примеси перекиси этила на окисление $C_3H_8 + O_2$ при $T = 290°$ C и $p_0 = 245$ мм

[Per] %	$t_{50\%}$, мин.
0,18	5,20
0,39	3,40
1,14	2,57
2,00	2,85

Таблица 3

Влияние перекиси этила на окисление смеси $C_3H_8 + O_2$ при $T = 270°$ C и $p_0 = 388$ мм

(Per) %	$t_{50\%}$, мин
0	33,0
0,118	10,4
0,414	6,5
1,060	4,5

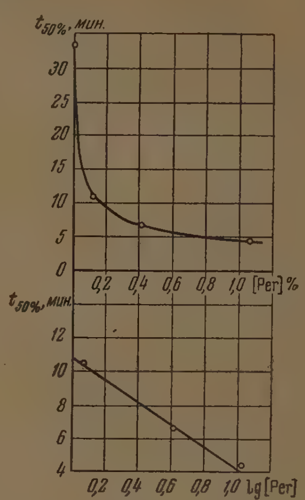


Рис. 4. Зависимость времени 50% превращения от добавки перекиси этила. В нижней части рисунка экспериментальные данные изображены в координатах $t_{50\%}$ и lg [Per]; $T = 270°$C; $p = 388$ мм

Для пропана не удалось получить два скачка холодного пламени, как в случае этана. Очевидно, они сливаются. В пользу последнего предположения говорит тот факт, что скачок давления в смеси пропана был выше, чем в смеси, в которой пропан был заменен азотом.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Найденная в настоящей работе антиаррениусовская зависимость скорости реакции от температуры в области 335—410° С была открыта нами раньше при исследовании окисления пентана [12]. Аналогичную закономерность при окислении пропилена наблюдали Пигулевский и Гуляева [13]. Резкое ускорение реакции окисления углеводородов в области 300—400° С несомненно связано с образованием холодного пламени.

Описанные выше опыты с добавками перекиси этила показали, что добавки перекиси этила закономерно сокращают период индукции и ускоряют окисление пропана. Как было показано нами в прежних работах [14], зависимость времени $t_{50\%}$ от количества добавленной перекиси может быть в первом приближении описана формулой

$$\lg [\mathrm{Per}] = A - 0{,}4343\varphi t_{50\%}. \qquad (1)$$

Как видно из рис. 4, экспериментальные точки, изображенные в координатах $t_{50\%}$ и lg[Per], удовлетворительно ложатся на прямую и, следовательно, формула (1) может применяться в случае окисления пропана так же, как и в случае окисления этана и более сложных углеводородов.

ВЫВОДЫ

1. Исследована кинетика окисления пропана и изучено накопление перекисей и альдегидов в начале реакции.

2. Показано, что примесь перекиси этила ускоряет окисление пропана и сокращает период индукции холодного пламени.

Академия наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
8. XII. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. R. N. Pease, Journ. Amer. Chem. Soc. 51, 1839, 1929.
2. R. N. Pease a. W. P. Munro, Journ. Amer. Chem. Soc. 56, 2034, 1934.
3. W. P. Munro, Journ. Amer. Chem. Soc. 57, 1053, 1935.
4. R. N. Pease, Journ. Amer. Chem. Soc., 57, 2296, 1935.
5. R. N. Pease, Chem. Rev., 21, 279, 1937.
6. R. N. Pease, Journ. Amer. Chem. Soc., 60, 2244, 1938.
7. E. J. Harris a. E. Egerton, Chem. Rev., 21, 287, 1937.
8. D. M. Newitt a. co., Journ. Chem. Soc., 1656; 1665; 1669, 1937.
9. М. Б. Нейман, Успехи химии, 7, 341, 1938.
10. М. Б. Нейман, А. А. Добринская и В. И. Гнюбкин, Механизм окисления бутана, Изд. Ун-та им. Зелинского, М., 1940.
11. М. И. Гербер и М. Б. Нейман, Журн. физ. химии 27, 1572, 1953.
12. Б. В. Айвазов и М. Б. Нейман, Журн. физ. химии, 8, 88, 1936.
13. В. В. Пигулевский и Л. И. Гуляева, Труды Химгаза, Ленхимизд, 3, 174, 1936.
14. Э. И. Блат, М. И. Гербер и М. Б. Нейман, Журн. общ. химии, 9, 732. 1939.

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

XXV. ИССЛЕДОВАНИЕ ХОЛОДНОПЛАМЕННОГО ОКИСЛЕНИЯ БУТЕНА

А. А. Добринская, М. Б. Нейман и Н. К. Рудневский

В работах [1, 2], посвященных исследованию химических реакций, протекающих при низкотемпературном окислении бутана, нами было показано, что во время периода индукции холодного пламени бутана идет цепная реакция с разветвляющимися цепями. Активными продуктами этой реакции являются органические перекиси и альдегиды, которые накапливаются по экспоненциальным законам:

$$[\mathrm{Per}] = Ae^{\varphi t}, \quad (1)$$

$$[\mathrm{Ald}] = Be^{\varphi t}. \quad (2)$$

Во время периода индукции превращению подвергается лишь незначительная часть углеводорода. Парциальные давления альдегидов и перекисей в конце периода индукции примерно равны 1,5 и 0,3 мм. Эти данные были подтверждены в работе [3] при исследовании механизма холоднопламенного окисления пропана.

В настоящей работе была поставлена задача детально изучить механизм реакций, протекающих при низкотемпературном окислении олефинов, в частности бутена-2, который по своим физическим свойствам близок к бутану.

Можно было предполагать, что механизм окисления олефинов несколько отличается от механизма окисления насыщенных углеводородов. Глубина превращения во время периода индукции холодного пламени олефинов, повидимому, должна быть значительной вследствие реакции образующихся при окислении перекисей с молекулами углеводорода по Б. А. Прилежаеву [4]. Уже первые наши опыты [5] подтвердили указанное предположение. Аналогичные данные были получены в работе [6]. Ниже изложены полученные нами результаты.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Описание установки. В настоящей работе применялась методика, подробно описанная в работе А. А. Добринской и М. Б. Неймана [2]. Кинетика холоднопламенного окисления бутена-2 изучалась методом впуска реакционной смеси в эвакуированный кварцевый сосуд, предварительно нагретый в печи до нужной температуры.

Таблица 1

Упругость паров бутена при различных температурах

T°C	p, мм		Δp
	Опыт	Литературные данные	
—2	600	612	—12
—13	430	423	7
—23	290	281	9
—33	180	192	—12
—53	60	65	— 5
—62	20	28	— 8

Для исследования продуктов, образующихся во время периода индукции, реагирующая смесь выпускалась в большую эвакуированную колбу, находящуюся при комнатной температуре. При этом давление падало до 10—20 мм и реакция прекращалась. Продукты реакции далее медленно откачивались из колбы через U-образный сосуд, помещенный в дьюар с жидким воздухом. Альдегиды и перекиси при этом конденсировались, а кислород уводился в атмосферу. После нагревания конденсата продукты реакции струей тщательно очищенного водорода выдувались в электролитические сосудики для поглощения. Содержание альдегидов и перекисей в этих растворах определялось полярографическим методом [7—12].

Приготовление и очистка исходных веществ. Бутен был получен из технического псевдобутилена путем разгонки на колонке Подбильняка. При этом отделялась фракция, кипящая при температуре $T = 1°C$, которая подвергалась повторной разгонке. Полученный таким образом бутен переводился в установку, где предварительно измерялась упругость паров бутена при различных температурах. Результаты этих измерений представлены в табл. 1, где для сравнения приведены литературные данные.

Как видно из таблицы, наши данные хорошо совпадают с данными, приведенными в литературе [13].

Кислород и водород готовились электролизом 15%-ного раствора NaOH. Для очистки газы пропускались через трубки с палладизированным асбестом при 200° С и сушились пятиокисью фосфора. Кислород конденсировался жидким азотом и подвергался разгонке. Для опытов бралась средняя фракция. Водород применялся для выдувания кислорода из растворов, приготовленных для полярографического анализа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

До проведения настоящей работы в литературе не было опубликовано ни одного исследования низкотемпературного окисления бутена. Поэтому мы определили область холодного пламени этого углеводорода и провели серию опытов по исследованию кинетики окисления. Все опыты проделаны со смесью $C_4H_8 + O_2$ при $\alpha = 0{,}16$.

Область холодного пламени. Определенная нами в сосуде $d = 30$ мм область холодного пламени смеси бутена с кислородом изображена на рис. 1.

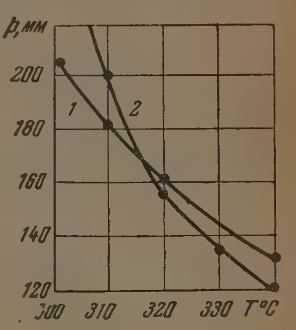


Рис. 1. Область холодного пламени: *1* — бутена и *2* — бутана

Для сравнения здесь же изображена область холодного пламени бутана. Из рисунка видно, что области холодного пламени этих углеводородов очень близки. При низких температурах область холодного пламени у бутена шире, чем у бутана.

При температурах выше 315° С область холодного пламени бутена уже, чем у бутана.

Период индукции холодного пламени. В работах М. Б. Неймана с сотрудниками [14—16] было установлено, что период индукции холодного пламени пентана и бутана изменяется с давлением по закону

$$\tau (p - p_0)^n = \text{const}, \qquad (3)$$

где p_0 — критическое давление, ниже которого при данной температуре холодное пламя не возникает.

Мы поставили ряд опытов, имеющих целью исследовать влияние давления на период индукции холодного пламени бутана, а также проверить применимость формулы (3) при окислении этого углеводорода. Результаты этих опытов показали, что период индукции холодного пламени бутена закономерно сокращается с повышением давления.

В координатах $\lg(p - p_0)$ и $\lg \tau$ (рис. 2) экспериментальные точки хорошо укладываются на прямую, из наклона которой следует, что $n = 2{,}1$.

Таким образом, формула (3), предложенная М. Б. Нейманом с сотрудниками для углеводородов парафинового ряда, может быть применена для описания влияния давления на период индукции олефинов.

Мы исследовали также зависимость периода индукции бутена-2 от температуры. По нашим данным период индукции холодного пламени бутена сокращается, как и для бутана, по экспоненциальному закону, как это видно из рис. 3, где результаты измерений изображены в координатах

$\lg \tau$ и $\frac{1}{T}$. Из наклона прямой к оси абсцисс мы нашли значение температурного коэффициента $\gamma = 19\,500$.

На основании проведенных нами опытов можно вывести следующую формулу, описывающую зависимость периода индукции холодного пламени бутена от температуры и давления:

$$\tau (p - p_0)^{2,1} \cdot e^{-19500/T} = \text{const}. \qquad (4)$$

Химические процессы при окислении бутена. Изучение кинетики накопления промежуточных продуктов, образующихся при низкотемпературном окислении бутена, производилось нами при температурах 330 и 320° С и при давлении 290 мм.

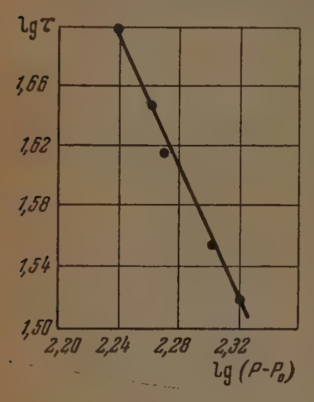


Рис. 2. Зависимость периода индукции холодного пламени в смеси $C_4H_8+O_2$ от давления в координатах $\lg\tau$ и $\lg (p - p_0)$, $T = 324°$ С

Период индукции холодного пламени бутена при $p = 290$ мм и $T = 330°$ С был равен 29 сек. Пробы отбирались через 13, 17, 23 и 28 сек. после начала реакции. Реакционная смесь в указанные моменты времени выпускалась из реакционного сосуда в ловушку, охлаждаемую до —180° С, причем непрореагировавший кислород медленно откачивался насосом. После вымораживания мы выдували промежуточные продукты очищенным водородом в электролитический сосуд, тщательно герметизированный и содержащий 0,5 мл 0,01 N HCl.

Полярографическое определение перекиси в таком растворе производилось в отсутствии кислорода. Образцы полученных нами в этих условиях полярограмм приведены на рис. 4. Полярограммы показывают, что в растворе имеются два каких-то органических соединения, восстанавливающихся при — 0,6 и — 1,0 V. После добавления щелочи к исследуемому раствору поверхность анода покрывалась пузырьками газа.

Аналогичное явление наблюдали М. Б. Нейман с сотрудниками [8, 9] для гидроперекиси метила, которая разлагалась в щелочной среде. Повидимому, при окислении бутена образуются какие-то нестойкие органические соединения, легко разлагающиеся в щелочной среде.

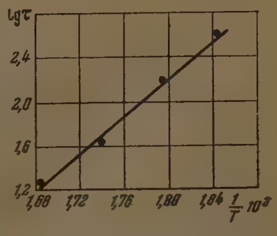


Рис. 3. Зависимость периода индукции холодного пламени в смеси $C_4H_8 + O_2$ от температуры в координатах $\lg\tau$ и $\frac{1}{T}$, $p = 383$ мм

Для идентификации волн при — 0,6 и — 1,0 V мы поставили специальные опыты. К раствору, полученному поглощением продуктов реакции, после съемки полярограммы в кислой среде мы добавили 0,1 мл 10%-ного раствора KJ. Через 2,0 часа полярограмма этого раствора была снята вторично. Обработка этой полярограммы показала, что волна при — 0,6 V уменьшилась на 60%, а волна при — 1,0 V в пределах погрешности измерений осталась той же. Через 5 час. после прибавления была снята третья полярограмма. На этой полярограмме мы не получили волны при — 0,6 V, она полностью исчезла. Волна при — 1,0 V сохраняла прежнюю высоту. Эти опыты заставляют думать, что вещество, образующееся при окислении бутена и восстанавливающееся при — 0,6 V, является органической перекисью.

Наблюденное нами появление пузырьков газа в щелочной среде на поверхности анода говорит о том, что эта перекись не является стабильной.

Волна при — 1,0 V, как следует из описанных опытов, не связана с электровосстановлением перекиси на ртутном капельном катоде. Повидимому, при — 1,0 V восстанавливается кислородсодержащее соединение другого класса. Дополнительные опыты, предпринятые нами с целью установить природу этого соединения, мы опишем ниже.

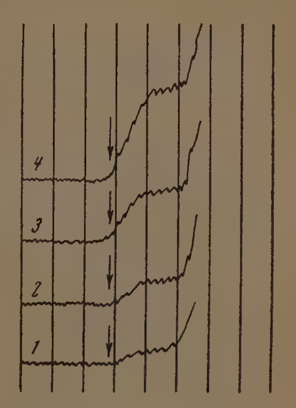


Рис. 4. Образцы полярограмм перекиси, образующейся во время периода индукции холодного пламени в смеси $C_4H_8 + O_2$. Полярограммы *1*, *2*, *3*, и *4* сняты соответственни через 20, 30, 40 и 47 сек. после начала реакции. Стрелка показывает начало волны перекиси, восстанавливающейся при — 0,6 V

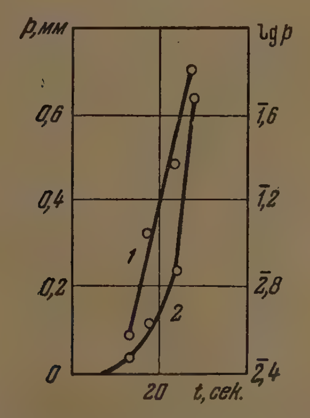


Рис. 5. Накопление перекисей (—E = = 0,6 V) во время периода индукции в смеси $C_4H_8 + O_2$ при $T = 330°$ С и p = 290 мм. *1* — накопление перекисей; *2* — полулогарифмическая анаморфоза кривой *1*

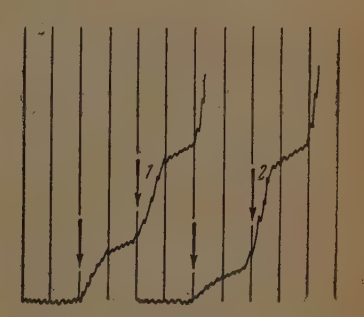


Рис. 6. Образцы полярограмм продуктов, образующихся во время периода индукции холодного пламени бутена, полученные в буферных растворах. *1* — pH = = 5,55; *2* — pH = 5,79

Результаты наших определений накопления перекиси, восстанавливающейся при — 0,6 V, изображены на рис. 5 (кривая *2*). Из рисунка видно, что во время периода индукции холодного пламени бутена содержание перекиси с течением времени непрерывно возрастает.

Н. Н. Семенов [17] показал, что накопление активных продуктов X во время периода индукции цепной реакции происходит по закону:

$$X = Ae^{\varphi t}. \qquad (5)$$

Для проверки применимости этой формулы к окислению бутена мы отложили экспериментальные данные в координатах $\lg p$ и t, как изображено на рис. 5 (прямая *1*). Экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую линию, что доказывает применимость к данному случаю формулы (5).

По наклону прямой и по точке ее пересечения с осью ординат мы нашли, что при $T = 330°$ С и $p = 290$ мм $\varphi = 0{,}19$ сек.$^{-1}$, $A = 3{,}42 \cdot 10^{-3}$. Следовательно, перекись во время периода индукции при окислении бутена накопляется по экспоненциальному закону:

$$[\text{Per}] = 3{,}42 \cdot 10^{-3}\, e^{0{,}19t}. \tag{6}$$

Нами были поставлены специальные опыты для идентификации соединения, восстанавливающегося в кислой среде при — 1,0 V. Оказалось, что это соединение не вступает в реакцию взаимодействия с HJ, характерную для органических перекисей, и не является перекисью. Можно было предположить, что это соединение является непредельным альдегидом. Это предположение было подтверждено следующими опытами.

В цитированной работе М. Б. Неймана и М. И. Гербер [12] показано, что непредельные альдегиды в растворе существуют в двух формах. Эти формы восстанавливаются при различных потенциалах и находятся в равновесии, которое зависит от pH раствора. Поэтому для проверки предположения о присутствии непредельных альдегидов в продуктах реакции нам необходимо было произвести анализ в растворах при различных pH, как это рекомендуют М. Б. Нейман и М. И. Гербер. Для этой цели мы сняли полярограммы промежуточных продуктов, полученных при окислении бутена-2 на фоне буферных растворов при различных значениях pH. В согласии с опытами, описанными в цитированной работе [12], в кислых растворах наблюдалась волна при — 1,4 V, а в щелочных — при — 1,8 V. В области значений pH от 5 до 6 на полярограммах мы наблюдали две волны α- и β-форм непредельного альдегида. Для примера на рис. 6 представлены две полярограммы при pH = 5,55 и 5,79. При pH = 5,55 на полярограмме имеются две волны: при — 1,4 V и при — 1,8 V. При увеличении pH до 5,79 волна при — 1,4 V заметно уменьшается и одновременно с этим возрастает волна при — 1,8 V.

Аналогичные факты наблюдали М. Б. Нейман и М. И. Гербер для акролеина и кротонового альдегида [12]. Авторы предложили следующее уравнение, описывающее равновесие α- и β-форм непредельного альдегида:

$$K = \frac{\alpha}{\beta\,[\text{H}]^2}. \tag{7}$$

Пользуясь этим уравнением, мы рассчитали константу равновесия двух форм открытого нами при окислении бутена-2 вещества. Оказалось, что K равно $9{,}1 \cdot 10^{-2}$. Это значение K хорошо совпадает с величиной константы равновесия, найденной М. Б. Нейманом и М. И. Гербер для кротонового альдегида. Описанные опыты производились нами несколько раз, причем всегда получался одинаковый результат.

На основании этих опытов можно утверждать, что вещество, восстанавливающееся в 0,01 *N* растворах HCl при —1,0 V и имеющее в буферных растворах при pH = 5,55 две волны при —1,4 и —1,8 V, является кротоновым альдегидом. Описанные опыты позволяют заключить, что присоединение кислорода к молекуле бутена происходит не только по двойной связи, но и к метильной группе.

Результаты наших определений накопления кротонового альдегида во время периода индукции холодного пламени бутена приведены на рис. 7 (кривая *1*). Как видно из рисунка, концентрация кротонового альдегида закономерно возрастает с течением времени. Кротоновый альде-

гид, подобно перекиси, накопляется по экспоненциальному закону и, повидимому, является активным продуктом окисления бутена.

Формула (5), выведенная Н. Н. Семеновым [17] из теории вырожденного взрыва и описывающая накопление активных продуктов, вполне применима к данному случаю. Это видно из рассмотрения рис. 7 (прямая 2), где результаты наших опытов изображены в координатах $\lg p$ и t. Экспериментальные точки в пределах погрешности опыта укладываются на прямую линию. По наклону прямой и по отсекаемому ею отрезку на оси ординат мы определили, что для кротонового альдегида

$$\varphi = 0,10 \text{ сек.}^{-1}, \text{ а } A = 7,95 \cdot 10^{-2}.$$

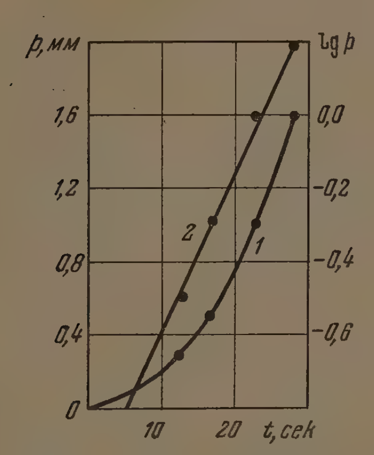


Рис. 7. Накопление кротонового альдегида. 1 — во время периода индукции в смеси $C_4H_8 + O_2$ ($T = 330°C$); 2 — полулогарифмическая анаморфоза кривой 1

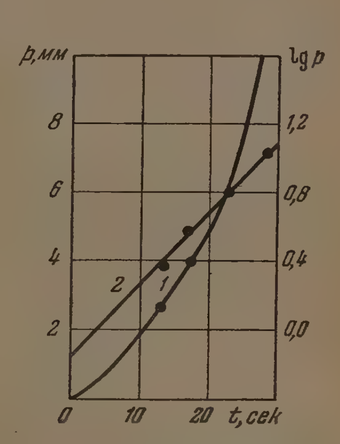


Рис. 8. Накопление предельных альдегидов. 1 — во время периода индукции в смеси $C_4H_8 + O_2$ ($T = 330°C$); 2 — полулогарифмическая анаморфоза кривой 1

Определение высших альдегидов мы производили в 0,02 N растворах LiOH. Для этой цели к анализируемому раствору мы после съемки полярограммы перекиси добавляли 0,5 мл 0,1 N LiOH. Полярограммы продуктов окисления бутена, полученные в этих условиях, показали наличие волны при — 1,8 V.

При — 1,8 V восстанавливается β-форма этого альдегида, а также высшие предельные альдегиды. В связи с этим определение концентрации высших альдегидов в растворе затруднено и требует дополнительных опытов.

Мы подвергли растворы кротонового альдегида различной концентрации электровосстановлению в 0,1 N HCl и в 0,1 N LiOH.

В полном согласии с данными М. Б. Неймана и М. И. Гербер [12] мы получили в кислой среде волну при — 1,0 V, а в щелочной — две волны: при —1,4 и —1,8 V.

Измерив в 0,1 N растворе LiOH высоту каждой волны, мы определили их соотношение для различных концентраций кротонового альдегида. Соотношение высот этих волн оставалось примерно постоянным и равным 1,19. Далее, воспользовавшись этой величиной, мы при анализах продуктов реакции по волне α-формы при — 1,0 V в 0,01 N HCl вычисляли высоту волны восстановления β-формы кротонового альдегида при — 1,8 V. По разности высот волн, измеренной при — 1,8 V и вычисленной для кротонового альдегида, мы определяли высоту волны, связанной с электро-

восстановлением высших альдегидов. После этого по градуировочной кривой ацетальдегида мы определяли концентрацию высших альдегидов.

Результаты таких определений накопления высших альдегидов во время периода индукции в смеси $C_4H_8 + O_2$ при $T = 330°$ С приведены на рис. 8 (кривая *1*).

Таблица 2

Значения φ и A для перекисей и альдегидов $T = 320°C$, $p = 290$ мм

Наименование соединения	φ	A
Перекиси . .	0,158	$1,25 \cdot 10^{-3}$
Кротоновый альдегид .	0,06	$6,3 \cdot 10^{-2}$
Высшие альдегиды . . .	0,056	0,95

Во время периода индукции холодного пламени бутена концентрация высших альдегидов возрастает по закону:

$$[\mathrm{Ald}] = Ae^{\varphi t}. \qquad (8)$$

Это следует из рис. 8 (прямая *2*), где результаты наших опытов изображены в координатах $\lg p$ и t. По наклону прямой мы нашли, что при $T = 330°$ С $\varphi = 0,10$ сек.$^{-1}$, а $A = 0,88$.

Аналогичные опыты по исследованию кинетики холоднопламенного окисления бутена проводились нами при $T = 320°$ С и $p = 290$ мм. Как и в описанных выше опытах, при 320° С в реакционной смеси образуются перекиси, кротоновый альдегид и высшие предельные альдегиды. Все указанные соединения накопляются по экспоненциальному закону.

В табл. 2 приведены полученные в этих условиях значения факторов автокатализа и предэкспоненциальных множителей.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В экспериментальной части работы показано, что во время периода индукции холодного пламени бутана, как и в случае бутена [2], образуются органические перекиси, предельные и непредельные альдегиды. Эти соединения накопляются по экспоненциальному закону

$$[\mathrm{Per}] = Ae^{\varphi_1 t}, \qquad (9)$$

$$[\mathrm{Ald}] = Be^{\varphi_2 t}. \qquad (10)$$

Согласно данным наших опытов

$$\varphi_1 = 1,16 \cdot 10^5 \, e^{-8000/T}, \qquad (11)$$

$$\varphi_2 = 7,28 \cdot 10^{10} \, e^{-20000/T}. \qquad (12)$$

Необходимо указать, что температурный коэффициент в формулах (4) и (12) имеет практически одно и то же значение. Это дает основание предполагать, что накопляющийся во время периода индукции альдегид принимает существенное участие в развитии цепной реакции. Возможно, что этот альдегид является ацетальдегидом, образующимся при распаде перекиси бутена-2 по схеме:

$$\underset{\displaystyle \mathrm{O}\!-\!\!-\!\mathrm{O}}{\mathrm{CH_3CH - CH - CH_3}} \rightarrow \mathrm{CH_3CHO + CH_3CHO}. \qquad (13)$$

Образование кротонового альдегида показывает, что при окислении бутена-2 кислород может присоединяться к молекуле углеводорода, оставляя нетронутой двойную связь. Аналогичные результаты были получены лишь при медленном окислении некоторых цикленов в жидкой фазе [18—21].

Наши данные показывают, что при окислении олефинов при высоких температурах в газовой фазе кислород также может присоединяться к ме-

тильной группе молекулы, а не по двойной связи, как предполагают Рихе и Эгертон [22, 23].

Процесс окисления олефина в этом случае можно представить следующим образом.

Кислород внедряется между атомами С и Н, причем образуется гидроперекись по уравнению:

$$CH_3-CH=CH-CH_3+O_2\rightarrow CH_3-CH=CH-CH_2OOH. \qquad (14)$$

Отщепление воды от этой гидроперекиси приводит к образованию кротонового альдегида

$$CH_3-CH=CH-CH_2OOH\rightarrow H_2O+CH_3-CH=CH-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix}. \qquad (15)$$

Кротоновый альдегид, как и ацетальдегид, накопляется во время периода индукции по экспоненциальному закону. Температурные коэффициенты для периода индукции и для факторов автокатализа φ альдегидов практически совпадают. Это показывает, что кротоновый альдегид не является побочным продуктом, а играет существенную роль при окислении.

Описанные выше эксперименты дают возможность предположить, что окисление бутена-2 в газовой фазе идет по двум параллельным путям:

$$CH_3-CH=CH-CH_3 \xrightarrow{k_1} \begin{matrix}CH_3-CH-CH-CH_3\\ \quad\;\; | \qquad\;\; | \\ \quad\;\; O—O\end{matrix} \rightarrow 2CH_3CHO \qquad (16)$$

$$CH_3-CH=CH-CH_3 \xrightarrow{k_2} CH_3-CH=CH-CH_2OOH\rightarrow H_2O+CH_3-CH=CH-CHO. \qquad (17)$$

Наши расчеты [24] показали, что скорость реакции (16) примерно в 3,5 раза превышает скорость реакции (17).

ВЫВОДЫ

1. Исследована кинетика холоднопламенного окисления бутена-2.
2. Определена область холодного пламени бутена-2.
3. Показано, что период индукции холодного пламени бутена-2 сокращается при повышении температуры и давления по закону:

$$\tau(p-p_0)^{2,1}e^{-\frac{19\,500}{T}}=\text{const}.$$

4. Во время периода индукции холодного пламени бутена-2 накопляются перекиси, предельные высшие альдегиды и кротоновый альдегид по экспоненциальному закону.
5. Доказано, что при тихом окислении бутена-2 кислород присоединяется не только по двойной связи (с образованием ацетальдегида), но и к конечному атому углерода (с образованием кротонового альдегида).

Академия наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
8. XII. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Б. Нейман, А. А. Добринская и В. И. Гнюбкин, Механизм образования холодного пламени бутана, Изд-во Университета им. Зелинского, М., 1940.
2. А. А. Добринская и М. Б. Нейман, Журн. физ. химии, 25, 1169 1951.
3. М. И. Гербер и М. Б. Нейман, Журн. физ. химии, 27, 1619, 1953.
4. Н. А. Прилежаев, ЖРФХО, 42, 1387, 1910.

5. А. А. Добринская, М. Б. Нейман и Н. К. Рудневский, Научно-след. работы хим. институтов и лабор. АН СССР, М., 1940.
6. В. А. Штерн и С. С. Поляк, ДАН, 65, 1311, 1949.
7. А. А. Добринская и М. Б. Нейман, Зав. лаб., 8, 280, 1939.
8. М. Б. Нейман, М. И. Гербер и А. А. Добринская, Тр. Конференции по аналит. химии, т 2, стр. 585, Изд-во АН СССР, М., 1943.
9. В. И. Гнюбкин, А. А. Добринская и М. Б. Нейман, Зав. лаб., 8, 1229, 1939.
10. С. С. Поляк и В. Я. Штерн, Журн. общ. химии, 10, 21, 1940.
11. М. Б. Нейман и М. И. Гербер, Журн. анал. химии, 1, 211, 1946.
12. М. Б. Нейман и М. И. Гербер, Журн. анал. химии, 2, 135, 1947.
13. C. C. Coffin u. O. Maass, Phys.-chem. Tabellen, II, Erg. Bd. 1303, 1931.
14. М. Б. Нейман и П. М. Тутакин, Изв. АН СССР, хим. серия, 329, 1938.
15. Б. В. Айвазов, М. Б. Нейман и И. И. Ханова, Изв. АН, хим. серия, 307, 1938.
16. В. И. Авраменко и М. Б. Нейман, Acta phys. chim. URSS, 10, 601, 1939.
17. Н. Н. Семенов, Zs. phys. Chem., 11, 464, 1930.
18. H. Hock u. O. Schrader, Naturwiss. 24, 159, 1936.
19. Н. Д. Зелинский и П. П. Борисов, Ber., 63, 2362, 1930.
20. A. Gilemonthan, C. R. 200, 1416, 1935.
21. A. Gilemonthan, C. R., 201, 904, 1935.
22. A. Rieche, Alkilpexide u. Ozonide, Dresden, 1931.
23. A. Egeton, A. Ubbelohde, a. G. Smith, Phil. Trans. Roy. Soc., 234, 433, 1936.
24. А. А. Добринская и М. Б. Нейман, ДАН, 58, 1959, 1947.

К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ pH НА ПРОЦЕСС КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

Л. И. Антропов

Если коррозия протекает в основном за счет водородной деполяризации, то скорость ее должна быть тесно связана с величиной перенапряжения водорода, а характер ее зависимости от различных факторов (в частности, от pH раствора) связан с природой замедленной стадии обуславливающей появление перенапряжения. В большинстве работ, посвященных изучению влияния pH на скорость коррозии и стационарный потенциал, либо не делалось никаких предположений относительно природы перенапряжения водорода [1], либо принималось, что для всех металлов оправдывается теория замедленного разряда [2]. В настоящей работе этот вопрос рассматривается с учетом также и других возможных причин возникновения перенапряжения водорода.

Зависимость стационарного потенциала и скорости коррозии от pH раствора

Как было отмечено Н. Д. Томашевым [3], коррозионная диаграмма, построенная в координатах потенциал — логарифм плотности тока, характеризуется тем, что катодная и анодная поляризационные кривые пересекают прямую, отвечающую стационарному потенциалу, в двух различных точках. Точки пересечения соответствуют логарифмам плотности тока на анодных ($j_а$) и катодных ($j_к$) участках при установившемся значении потенциала (ε_c) в том случае, если омическое сопротивление местного элемента ничтожно мало.

Если положить, что вся поверхность образца S активна и $S = S_а + S_к$, где $S_а$ и $S_к$ составляют соответственно поверхности анодных и катодных участков, то можно составить следующие соотношения между указанными величинами, а также силой тока i и плотностью тока j, определяющими скорость коррозии:

$$\lg \frac{j_к}{j_а} = \lg \frac{S_а}{S_к}, \tag{1}$$

$$\frac{S_а}{S_а + S_к} = \frac{j_к}{j_а + j_к} \tag{2}$$

и

$$j = \frac{i}{S_а + S_к} = \frac{j_к S_к}{S_а + S_к} = \frac{j_а S_а}{S_а + S_к}. \tag{3}$$

Предполагая, далее, что зависимость между поляризацией для катодного и анодного процессов и плотностью тока имеет полулогарифмический характер:

$$\varepsilon_c - {}_к\varepsilon_p = a_к - b_к \lg j_к, \tag{4}$$

$$\varepsilon_c - {}_а\varepsilon_p = a_а + b_а \lg j_а, \tag{5}$$

и решая совместно систему уравнений (1)—(3) и (4), (5), можно получить выражения для стационарного потенциала и скорости коррозии *:

$$\varepsilon_c = \frac{b_к}{b_а + b_к}({}_а\varepsilon_р + a_а) + \frac{b_а}{b_а + b_к}({}_к\varepsilon_р + a_к) + \frac{b_а\ b_к}{b_а + b_к}\lg\frac{S_а}{S_к} \qquad (6)$$

$$\lg j = \frac{{}_к\varepsilon_р - {}_а\varepsilon_р}{b_а + b_к} + \frac{a_к - a_а}{b_а + b_к} - \frac{1}{b_а + b_к}\lg S_а^{b_к} S_к^{b_к}. \qquad (7)$$

В уравнениях (4)—(7) ${}_а\varepsilon_р$ и ${}_к\varepsilon_р$ — равновесные потенциалы, отвечающие анодной и катодной реакциям, $a_а$ и $a_к$ — величины анодной и катодной поляризации при плотности тока в $1А/см^2$; все значения потенциалов выражены по водородной шкале и должны использоваться с учетом их знаков. $S_а + S_к = S$ принято равным единице.

Для того чтобы выразить ε_c и $\lg j$ в виде функции концентрации водородных ионов, необходимо располагать сведениями о том, как изменяются с pH величины, входящие в уравнения (6) и (7). Для сравнительно узкой области pH можно допустить, что $S_а$ и $S_к$ не зависят от концентрации водородных ионов. Далее, если анодный процесс сводится к прямому переходу ионов металла в раствор, то скорость его не должна заметно изменяться с pH. Следовательно, влияние концентрации водородных ионов на ход коррозионного процесса будет осуществляться лишь через величины ${}_к\varepsilon_р$ и $a_к$. Так как зависимость равновесного потенциала водородного электрода от pH не связана с природой замедленной стадии при выделении водорода и во всех случаях будет передаваться уравнением:

$${}_к\varepsilon_р = \frac{RT}{F\mu}\lg c_{H^\cdot} = -b_0\,pH, \qquad (8)$$

то особенности катодного выделения водорода на данном металле могут проявиться лишь в характере изменения с pH величины $a_к$.

По рекомбинационной теории и по теории Н. И. Кобозева [4] перенапряжение не является функцией pH, и значение $a_к$ остается постоянным при изменении концентрации водородных ионов **. В этом случае уравнения, передающие зависимость стационарного потенциала и скорости коррозии от pH, принимают следующий вид:

$$\varepsilon_{ст} = \varepsilon^0_{ст} - \frac{b_0\ b_а}{b_а + b_к}pH = \varepsilon^0_{ст} - \vartheta_I\,pH, \qquad (9)$$

$$\lg j = \lg j^0 - \frac{b_0}{b_а + b_к}pH = \lg j^0 - \gamma_I pH. \qquad (10)$$

В $\varepsilon^0_{ст}$ и $\lg j^0$ объединены все величины, не зависящие от pH; они дают, соответственно, значения стационарного потенциала и логарифма плотности коррозионного тока при pH=0. Индекс I отмечает, что ϑ и γ относятся к тому случаю, когда причиной перенапряжения является замедленность рекомбинации.

По теории замедленного разряда перенапряжение при выделении водорода из растворов, содержащих достаточное количество дифферент-

* Уравнения, подобные (6) и (7), были выведены ранее рядом авторов [1—3].

** В действительности здесь может наблюдаться незначительное изменение перенапряжения с pH за счет дипольного характера связи Ме—Н [5].

ного электролита, изменяется с pH в согласии с уравнением (11), справедливым при любых концентрациях кислоты:

$$a_{к} = a^{0}_{к} - b'_{к}\,pH = a^{0}_{к} - (b_{к} - b_{0})\,pH, \qquad (11)$$

где $a^{0}_{к}$ — перенапряжение при плотности тока 1 А / см² и pH = 0.

В этом случае получаются следующие соотношения между ε_{c}, $\lg j$ и pH:

$$\varepsilon_{ст} = \varepsilon^{0}_{ст} - \frac{b_{a}b_{к}}{b_{a}+b_{к}}\,pH = \varepsilon^{0}_{ст} - \vartheta_{II}pH, \qquad (12)$$

$$\lg j = \lg j_{0} - \frac{b_{к}}{b_{a}+b_{к}}\,pH = \lg j_{0} - \gamma_{II}pH. \qquad (13)$$

Уравнения (9), (10) и (12), (13) могут быть использованы, очевидно, как для расчетов скоростей коррозии и стационарных потенционалов по данным поляризационных измерений (если известна природа замедленной стадии при выделении водорода), так и для суждения о природе перенапряжения на данном металле на основании коррозионных измерений.

Сопоставление теории с опытом

При проверке уравнений для стационарного потенциала и для скорости коррозии необходимо считаться со значительной сложностью коррозионных процессов. Как было показано исследованиями Г. В. Акимова и его сотрудников, характер влияния водородных ионов на ход процесса коррозии не одинаков для различных металлов и зависит от механизма катодной деполяризации, природы продуктов коррозии, свойств защитных пленок и от ряда других факторов [6, 7] Естественно поэтому, что изменения в ходе процесса коррозии, вызванные влиянием pH на катодную реакцию выделения водорода, можно наблюдать в более или менее чистом виде лишь при определенных условиях. Необходимо, чтобы процесс коррозии протекал в основном за счет водородной деполяризации и не приводил к образованию трудно растворимых веществ, что может быть реализовано в сравнительно узкой области значений pH. Необходимо, чтобы изменения концентрации анионов, вызванные переходом к новому значению pH, не сказывались заметно на кинетике катодных и анодных реакций. Поэтому желательно использовать или такие данные, которые были получены в растворах с неизменной концентрацией аниона кислоты (за счет введения соответствующей соли), или данные, относящиеся к металлам, стационарные потенциалы которых отрицательнее, чем их нулевые точки. Для того чтобы изменение перенапряжения водорода с pH при замедленном протекании разряда было явно выраженным и в разбавленных растворах кислот, необходимо присутствие индифферентного электролита. На практике это условие обычно выполняется, причем роль индифферентного электролита часто играет соль корродирующего металла, накапливающаяся в растворе. Ее присутствие обеспечивает требуемое теорией замедленного разряда постоянство ζ-потенциала.

Изложенным условиям отвечают, в большей или в меньшей степени, опытные данные по коррозионному разрушению железа, никеля, цинка и магния в водных растворах неорганических кислот. Необходимые для расчетов данные поляризационных измерений имеются для всех указанных металлов, кроме магния. Проверка приложимости теории проводилась путем сопоставления опытных значений наклонов прямых ε_{c} — pH ($\vartheta_{оп}$) и $\lg j$ — pH ($\gamma_{оп}$) с значениями коэффициентов, рассчитанных по уравнениям (9), (10), и (12), (13). Результаты проверки представлены в табл. 1.

Для железа $\vartheta_{оп}$ было определено из данных работы И. Л. Розенфельда [8], $\gamma_{оп}$ — по данным Уитмена, Рессиля и Алтиэри, приведенным в той

Таблица

Металл	$\vartheta_{оп}$	ϑ_{I}	% отклонения	ϑ_{II}	% отклонения	$\gamma_{оп}$	γ_{I}	% отклонения	γ_{II}	% отклонения
Fe	0,027	0,023	15	0,046	70	0,25	0,30	20	0,62	108
Ni	0,033	0,026	21	0,043	33	0,30	0,34	13	0,57	90
Zn	—	—	—	—	—	0,97	0,38	60	0,82	15
Mg	—	—	—	—	—	~1,0	—	—	—	—

же работе. Расчет коэффициентов ϑ_{I}, ϑ_{II}, γ_{I} и γ_{II} был произведен с использованием значений коэффициентов $b_{а}$ (0,075) и $b_{к}$ (0,125), полученных В. А. Кузнецовым и З. А. Иофа [9].

Для никеля различными авторами [1, 10, 11] приводятся различные значения $\vartheta_{оп}$. Наиболее близко совпадают величины, приводимые Гэтти и Спунером [10], (0,032) и Я. М. Колотыркиным и А. Н. Фрумкиным [11], (0,034). В таблицу помещено среднее значение $\vartheta_{оп} = 0,033$. По литературным данным [11—13], $b_{к}$ колеблется в пределах от 0,093 до 0,104, для $b_{а}$ приводится величина 0,076 [11]. При расчетах было принято $b_{к} = 0,100$, а $b_{а} = 0,076$. Величина $\gamma_{оп}$ вычислена на основании данных И. Л. Розенфельда и Г. В. Акимова [7].

Для цинка значение $\gamma_{оп}$ было определено графически из измерений В. В. Скорчеллети и А. И. Шультина [14], проведенных с растворами соляной и серной кислот; $\gamma_{оп}$ не зависит от природы кислоты и составляет примерно 0,97. Необходимая для расчета величина $b_{к}$ была взята как средняя из измерений О. А. Есина и А. И. Левина [15], а также А. Г. Печерской и В. В. Стендера [16]. Значение $b_{а}$ найдено по опытным данным А. И. Голубева и Г. В. Акимова [17].

Для магния приводится лишь опытная величина γ [14], которая очень близка к $\gamma_{оп}$ для цинка. Расчет γ_{I} и γ_{II} для магния не удалось провести из-за отсутствия данных по поляризационным измерениям.

Обсуждение результатов

Уравнения (9), (10) и (12), (13) с удовлетворительной точностью отражают, как показывает табл. 1, опытную зависимость скорости коррозии и потенциала корродирующего металла от pH раствора. Совпадение с опытом получается при этом для одних металлов (Fe, Ni) в том случае, если проводить расчет в предположении замедленного протекания рекомбинации, а для других (Zn и — судя по значению Mg) — замедленного разряда гидроксониевых ионов. Расхождения опытных и рассчитанных значений ϑ и γ для каждого из металлов не превышают возможных ошибок эксперимента (10 ÷ 20%). Данные табл. 1 позволяют, таким образом, придти к заключению о различной природе перенапряжения водорода на металлах железной группы, с одной стороны, и на таких металлах, как цинк и магний, — с другой.

Заслуживает внимания то обстоятельство, что именно эти металлы наиболее резко отличаются друг от друга по химической активности водорода, выделяющегося в процессе их растворения [18].

Высказанное ранее [19] предположение о распределении металлов между двумя крайними группами, отличающимися по механизму перенапряжения, находит подтверждение в различии коррозионных свойств железа и никеля (металлы I группы) и цинка и магния (металлы II группы). Если повышение концентрации водородных ионов в 10 раз увеличивает скорость коррозионного разрушения никеля в 3—4 раза, то в случае цинка соответствующее изменение pH увеличивает скорость растворения примерно в 10 раз.

Различия в характере зависимости стационарного потенциала от pH раствора для указанных двух групп металлов выражены в несколько меньшей степени. Это может быть связано отчасти с тем обстоятельством, что изменения в соотношении площадей анодных и катодных участков при переходе от одного значения pH к другому сильнее сказываются на величине стационарного потенциала [в уравнение (6) входит $\lg S_а / S_к$], чем на величине скорости коррозии [в уравнение (7) входит $\lg S_а^{b_а} S_к^{b_к}$]. По уравнению (6) изменение отношения $S_а / S_к$ с pH в согласии с высказываниями А. И. Голубева и Г. В. Акимова [17], может вызвать не только изменение величины наклона зависимости ε_c — pH, но и ее знака.

Выводы

1. Найдена теоретическая зависимость стационарных потенциалов и скоростей коррозии от pH раствора.

2. Установлено, что характер связи между стационарным потенциалом, скоростью коррозии и pH может быть различным в зависимости от природы замедленной стадии при катодном выделении водорода.

3. Показано, что уменьшение скорости коррозии в 3—4 раза при росте pH на единицу, наблюдаемое для железа и никеля в кислых растворах, находится в соответствии с предположением о замедленной рекомбинации водородных атомов как причине перенапряжения водорода на этих металлах.

4. Показано, что для цинка (и, вероятно, магния) опытная зависимость скорости коррозии от pH (десятикратное уменьшение скорости при росте pH на единицу) может быть истолковано лишь при допущении замедленного протекания разряда водородных ионов.

5. Отмечено, что особенности коррозионного поведения железа и никеля, с одной стороны, и цинка и магния — с другой, подтверждают предположение о существовании двух крайних групп металлов с различным механизмом перенапряжения.

Новочеркасский политехнический институт им. С. Орджоникидзе

Поступила 9. XII. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Шультин, Журн. физ. химии, 18, 61, 69, 1944.
2. Я. М. Колотыркин, Журн. физ. химии, 25, 1248, 1951.
3. Н. Д. Томашев, Коррозия металлов с кислородной деполяризацией, Изд-во АН СССР, 1947.
4. Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 25, 1111, 1951; 26, 112, 1952.
5. А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 10, 568, 1937.
6. Г. В. Акимов, Теория и методы исследования коррозии металлов, Изд-во АН СССР, 1945.
7. Н. Д. Розенфельд, Г. В. Акимов, статья в сб. «Исследования в области электрохимического и коррозионного поведения металлов и сплавов», Оборонгиз, 1950, стр. 179.
8. И. Л. Розенфельд, Журн. физ. химии, 25, 232, 1951.
9. В. А. Кузнецов, З. А. Иофа, Журн. физ. химии, 21, 201, 1947.
10. O. Gatty, E. Spooner, The electrode potential behaviour of corroding metals in aqueous solutions, Oxford, 1940.
11. Я. М. Колотыркин. А. Н. Фрумкин, ДАН, 33, 451, 1941.
12. П. Д. Луковцев, С. Д. Левина, А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 13, 916, 1939.
13. А. Э. Легран, С. Д. Левина, Журн. физ. химии, 14, 211, 1940.
14. В. В. Скорчеллетти, А. И. Шультин, Химическое разрушение металлов, ОНТИ, НКТП, 1934.
15. О. А. Есин, А. И. Левин, Журн. общ. химии, 6, 1539, 1940.
16. А. Г. Печерская, В. В. Стендер, Журн. физ. химии, 23, 920, 1950.
17. А. И. Голубев, Г. В. Акимов, статья в сб. «Исследование в области электрохимического и коррозионного поведения металлов и сплавов», Оборонгиз, 1950, стр. 235.
18. А. К. Дмитриев, Журн. общ. химии, 18, 1217, 1948.
19. Л. И. Антропов, Журн. физ. химии, 25, 1494, 1951.

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИОНОВ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

С. И. Дракин и Б. М. Якушевский

В предыдущих работах [1] нами было высказано предположение о равенстве ряда термодинамических параметров для гидратированных ионов иода и цезия, и на основании этого был произведен расчет абсолютных величин термодинамических констант 32 одноатомных ионов. Еще Д. И. Менделеевым [2] было доказано, что свойства растворов обусловлены взаимодействием между растворителем и растворенным веществом. Очевидно, что свойства инов в растворе также определяются их взаимодействием с молекулами H_2O, т. е. гидратацией. С этой точки зрения должны быть рассмотрены закономерности, характеризующие термохимические свойства растворов электролитов.

Начнем рассмотрение с основной характеристики интенсивности взаимодействия иона с растворителем — энергии гидратации. В настоящее время на основании наших знаний о строении вещества можно считать: что поведение иона обусловлено, главным образом, двумя факторами, его зарядом и электронной конфигурацией. Можно ожидать, что ионы, обладающие одинаковым электронным строением, но различающиеся по знаку заряда, будут с неодинаковой силой взаимодействовать с молекулами H_2O, так как диполь воды является несимметричным, его положительный полюс лежит ближе к периферии молекулы. Поэтому энергии гидратации положительных и отрицательных ионов с одинаковой электронной конфигурацией, вероятно, будут различны. Однако можно предполагать, что для больших ионов это различие будет менее заметным, так как отношение асимметрии диполя воды к общему расстоянию между центрами иона и диполя будет меньше.

Для того чтобы проверить это предположение, сравним суммарные энергии гидратации ионов для изоэлектронных соединений. В табл. 1 приведены свободные энергии гидратации для таких пар солей, в которых катион первой соли является электронным аналогом аниона второго соединения, а катион второй соли имеет ту же электронную конфигурацию, что и анион первого соединения. Все энергии гидратации были вычислены на основании данных сводки Э. В. Брицке и А. Ф. Капустинского с сотрудниками [3].

Мы видим, что соединения, построенные из ионов, сильно различающихся по размеру, обладают энергией гидратации, сильно отличной от энергии гидратации своего электронного аналога. Наоборот, соединения, построенные из больших ионов, находящихся близко друг к другу в периодической системе, имеют почти одинаковые энергии гидратации. Наиболее благоприятный случай — пара RbJ и CsBr — дает различие энергий гидратации лишь в 1,9 ккал. Закономерное убывание разности энергий гидратации изоэлектронных соединений по мере увеличения размеров составляющих их ионов может быть объяснено только при помощи высказанной ранее гипотезы о сближении свойств изоэлектронных ионов при увеличении их размеров.

Аналогичный ход рассуждений можно применить к энтропиям ионов в растворе. В табл. 1 приведены энтропии тех же пар изоэлектронных соединений, вычисленные по данным упомянутой сводки констант [3]. Видно, что разность δ_s изменяется в такой же последовательности, как и δ_z в случае энергий гидратации.

Таблица 1

Энергии гидратации и энтропии изоэлектронных соединений

Соединение	Число электронов	Энергия гидратация $-\Delta Z_г$, ккал	Разность $-\delta_Z=\Delta Z_г(2)-\Delta Z_г(1)$	Энтропия соли в растворе $\bar{S}°$ энтр. ед.	Разность $\delta_S=\bar{S}°(1)-\bar{S}°(2)$
1. NaJ	10+54	174,2	21,2	39,3	9,8
2. CsF	54+10	195,4		29,5	
1. NaBr	10+36	182,2	19,4	33,7	7,3
2. RbF	36+10	201,6		26,4	
1. NaCl	10+18	194,7	11,6	27,5	5,6
2. KF	18+10	206,3		21,9	
1. KJ	18+54	149,9	11,6	49,5	4,2
2. CsCl	54+18	161,5		45,3	
1. KBr	18+36	157,9	8,0	43,9	1,7
2. RbCl	36+18	165,9		42,2	
1. RbJ	36+54	145,3	1,9	54,0	2,5
2. CsBr	54+36	147,2		51,5	

Предположение о близости термохимических свойств изоэлектронных ионов подтверждается также практическим совпадением энтропий ионов F^- и OH^-, которые в относительной системе равны соответственно — 2,3 и — 2,5 энтр. ед. Протон в ионе OH^- втянут внутрь электронных оболочек, и весь ион приближается к конфигурации «объединенного атома» неона [4]. Аналогичную конфигурацию имеет ион фтора. То же самое можно сказать об энтропиях изоэлектронных ионов Cl^- и SH^-, которые равны 13,5 и 14,9 энтр. ед. [3].

Наблюдаемые правильности в изменении термохимических свойств изоэлектронных соединений дают, таким образом, возможность теоретически обосновать выбранный ранее [1] способ вычисления абсолютных параметров ионов, основанный на разделении пополам соответствующих констант для иодида цезия.

Процесс гидратации с термодинамической стороны характеризуется двумя величинами — свободной энергией гидратации ($\Delta Z_г$) и энтропией гидратации ($\Delta S_г$). Энтропия гидратации представляет собой разность между энтропией иона в растворе и энтропией иона в газообразном состоянии. Для ионов с конфигурацией инертных газов последняя величина может быть вычислена по уравнению Закура:

$$S_{газ} = {}^3/_2 R \ln M + 26{,}00$$

где M — ионный вес.

Если известна энтропия гидратации, то свободная энергия гидратации может быть получена из термодинамического соотношения:

$$\Delta Z_г = \Delta H_г - T\Delta S_г,$$

где $\Delta H_г$ — тёплота гидратации.

Результаты вычисления энергий и энтропий гидратации, основанные на вычисленных ранее [1] величинах теплот гидратации и энтропий ионов в растворе, даны в табл. 2.

Таблица 2

Энтропии и свободные энергии гидратации ионов с конфигурацией инертных газов

Ион	$-\Delta S_г$ энтр. ед.	$-\Delta Z_г$ ккал	$\frac{-\Delta Z}{e}$	Ион	$-\Delta S_г$ энтр. ед.	$-\Delta Z_г$ ккал	$\frac{-\Delta Z}{e}$
F^-	27,7	105	105	Rb^+	7,5	72	72
Cl^-	13,7	75	75	Cs^+	5,7	61	61
Br^-	9,9	69	69	Mg^{++}	67,3	448	224
J^-	5,7	61	61	Ca^{++}	50,1	360	180
S^{--}	29,1	238	119	Sr^{++}	45,8	324	162
Li^+	24,2	114	114	Ba^{++}	38,6	301	151
Na^+	18,3	93	93	Al^{+++}	115,2	1058	353
K^+	9,7	77	77				

При вычислении энтропий гидратации было учтено, что уравнение Закура дает энтропию моля газа, занимающего объем 22,4 л, в то время как стандартная парциальная молярная энтропия иона относится к состоянию одномолярного раствора, в котором моль вещества занимает объем 1 л. Поэтому при вычислении энтропии гидратации вводилась поправка на изменение объема ионного газа при переходе из вакуума в раствор. Эта поправка, равная $R \ln \frac{1}{22,4}$, составляет 6,2 энтр. ед.

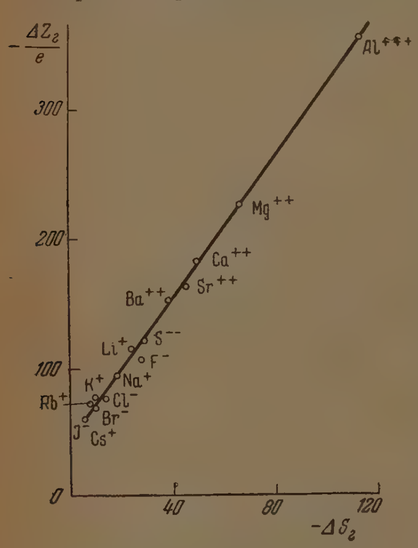


Рис. 1. Зависимость энтропии гидратации от энергии гидратации

Будучи характеристиками одного и того же процесса гидратации, энтропии и энергии гидратации ионов должны быть определенным образом связаны друг с другом. На существование такой взаимосвязи указывают работы ряда авторов [5, 6], но единого соотношения, справедливого для всех ионов, найдено не было. Получив значения абсолютных энтропий гидратации и энергий гидратации ионов, мы вновь проанализировали эту зависимость и получили картину, представленную на рис. 1, где по оси абсцисс отложены энтропии гидратации, а по оси ординат — величины свободной энергии гидратации, поделенные на зарядность иона e.

Как видно из графика, все точки удовлетворительно попадают на одну прямую; наблюдающиеся небольшие отклонения лежат в пределах ошибок экспериментальных определений. Математически найденная зависимость выражается уравнением:

$$\frac{\Delta Z_г}{e} = 2,67 \Delta S_г - 46.$$

Следует отметить, что однозначную зависимость между $\Delta Z_г$ и $\Delta S_г$ можно получить только в случае использования абсолютных величин энтропий и энергий гидратации ионов. При употреблении относительных величин график распадается на ряд прямолинейных отрезков, соединяющих точки для ионов одинаковой валентности.

Теперь рассмотрим зависимость энергии гидратации ионов от их заряда и радиуса. Борн [7], трактуя процесс гидратации иона как переход сферы с зарядом e и радиусом r из вакуума в среду с диэлектрической постоянной D, вывел уравнение для энергии гидратации:

$$-\Delta Z_{\text{г}} = \frac{Ne^2}{2r}\left(1 - \frac{1}{D}\right).$$

В литературе имеется ряд попыток усовершенствования формулы Борна [8—10]. Эти предложения в основном сводятся к употреблению некоторых эффективных радиусов, в той или иной степени превышающих кристаллохимические радиусы. Поскольку в предыдущей работе [1] нами были вычислены радиусы ионов в растворе, следует еще раз рассмотреть вопрос о применимости уравнения Борна. Согласно формуле Борна, энергия гидратации должна быть линейной функцией e^2/r_{aq} (r_{aq} — радиус иона в растворе). Сопоставление действительной зависимости энергии гидратации ионов типа инертных газов с зависимостью, требуемой формулой Борна, дано на рис. 2. Мы видим, что все величины ложатся на кривую, сильно отступающую от теоретической прямой. Показательным является то обстоятельство, что использование нашей системы свободных энергий гидратации и радиусов ионов снова приводит к единой зависимости для всех ионов.

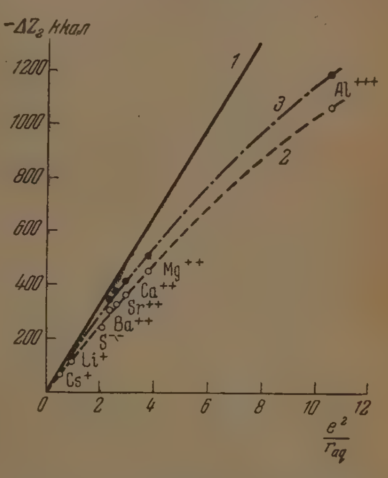


Рис. 2. Зависимость энергии гидратации от e^2_{aq}. *1* — вычислено по формуле Борна; *2* — экспериментальные данные; *3* - вычислено по формуле Ли и Тай

Неоднократно высказывалось предположение [11, 12], что формула Борна не соответствует опыту вследствие сильного уменьшения диэлектрической постоянной воды вблизи иона, обусловленного диэлектрическим насыщением. Однако приведенный график (рис. 2) показывает, что во всяком случае не одно это обстоятельство является причиной наблюдаемого расхождения. Действительно, диэлектрическое насыщение уменьшается с ростом размера иона, и чем больше радиус иона, тем ближе должны быть вычисленные величины к экспериментальным. Отсюда следует, что теоретическая прямая на рис. 2 должна быть касательной к экспериментальной кривой в начале координат, где $\frac{e^2}{r_{aq}} = 0$, т. е. $r_{\text{aq}} = \infty$. Однако рис. 2 показывает, что в действительности этого не наблюдается.

Принципиально иной путь теоретического расчета энергий гидратации был предложен Ли и Тай [13], которыми было показано, что энергия гидратации представляет собой разность энергий ионизации в вакууме и в растворе, т. е.

$$\Delta Z_{\text{г}} = I_s - I_v,$$

где I_s — энергия ионизации в растворе, I_v — энергия ионизации в вакууме.

Для первой величины авторами выведено соотношение:

$$I_s = \frac{Ne^2}{rD}\left(1 - \frac{1}{n}\right),$$

где n — коэффициент борновского отталкивания, который может принимать значения от 5 до 12. Кроме того, авторы указывают, что при вычислении энергий гидратации должна вводиться поправка на уменьшение объема ионного газа, равная $RT \ln \frac{1}{22,4}$.

На графике рис. 2 нанесены также свободные энергии гидратации, вычисленные нами по уравнению Ли и Тай, причем в качестве радиусов ио-

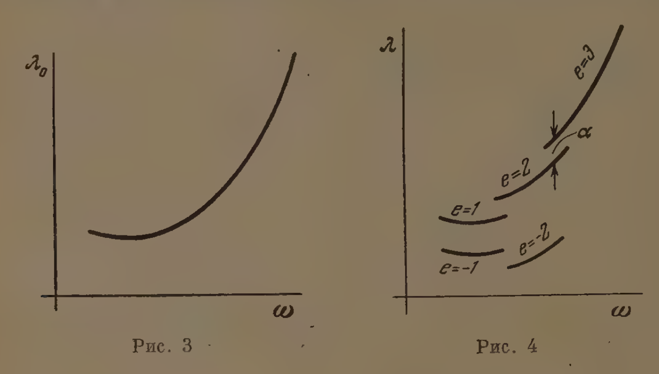


Рис. 3 Рис. 4

нов употреблялись величины r_{aq}. Для расчетов были использованы значения коэффициента борновского отталкивания n, которые рекомендуют названные авторы. Ионизационные потенциалы атомов были взяты из справочника [14]. Мы видим, что уравнение Ли и Тай гораздо лучше согласуется с опытом, чем формула Борна. Повидимому, порочным местом в выводе уравнения Борна является то, что изолированному иону в газообразном состоянии приписывается определенный радиус, что не имеет физического смысла.

Произведенные в данной и в предыдущей работе [1] сопоставления показывают, что использование значений абсолютных термодинамических параметров ионов приводит к нахождению ряда универсальных закономерностей, справедливых для всех ионов, чего нельзя достигнуть, пользуясь относительными величинами. Это даст возможность предложить весьма общий метод нахождения абсолютных значений термохимических констант ионов в растворе.

Пусть имеется система относительных величин какого-либо свойства ионов, которое мы будем обозначать λ. Эти значения λ отличаются от абсолютных, т. е. истинных значений λ_0, на величину αe для катионов и $-\alpha e$ для анионов (α — постоянная величина). Можно попытаться найти достаточно хорошо известную для отдельных ионов величину ω так, чтобы $\omega = \varphi(\lambda_0)$, причем знак φ обозначает непрерывную функцию.

Пусть эта функция будет изображаться графиком рис. 3. Если в тех же координатах нанести относительные значения λ, то получится не одна, а несколько кривых (рис. 4), так как для одновалентных положительных ионов $\lambda = \lambda_0 + \alpha$, для двухвалентных $\lambda = \lambda_0 + 2\alpha$ и т. д.

Получив такую картину, легко найти абсолютные значения свойств ионов, так как расстояние по вертикали между двумя отрезками кривых будет равно α. Определив таким образом величину α, можно получить из совокупности кривых рис. 4 одну кривую рис. 3. Остается проверить, не

претерпевает ли полученная кривая изломов, которые свидетельствовали бы о прерывном характере найденной функции, чего не должно быть, согласно определению. Это можно сделать, если проанализировать зависимость и построить график в таких координатах, чтобы получилась прямая линия. Если прямой получить не удается, то выбор данной функции следует признать неудачным и испробовать другие функции.

Все применяемые в нашей работе величины констант ионов можно было бы получить при помощи описанного метода, не прибегая к гипотезе о близости свойств изоэлектронных ионов.

Подводя итоги, следует сказать, что анализ нашей системы абсолютных констант индивидуальных ионов приводит к нахождению простых закономерностей, общих для всех ионов, независимо от знака и величины их заряда. Применение относительных величин не может привести к нахождению правильных и общих зависимостей, ввиду этого знание абсолютных значений термодинамических констант ионов является необходимым для развития теории растворов. Совокупность найденных закономерностей объединяет термохимические свойства ионов в единую систему, подтверждая этим диалектический закон о всеобщей взаимосвязи и взаимообусловленности явлений.

В заключение выражаем благодарность чл. корр. АН СССР А. Ф. Капустинскому за помощь в данной работе.

Выводы

1. Дано теоретическое обоснование высказанному ранее предположению о близости свойств ионов Cs^+ и J^- в водном растворе.

2. Установлено, что энтропии гидратации находятся в зависимости от свободных энергий гидратации индивидуальных ионов, выражаемой соотношением $\frac{\Delta Z_г}{e} = 2{,}67\Delta S_г - 46$, справедливым для ионов всех степеней валентности.

3. Установлено, что энергии гидратации ионов, имеющих строение благородных газов, однозначно определяются их электростатической характеристикой, и дан анализ методов теоретического расчета энергий гидратации.

4. Предложен новый метод вычисления абсолютных величин термохимических констант ионов в растворе, основанный на анализе функциональной зависимости различных параметров ионов.

Химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
27. XII. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Капустинский, С. И. Дракин, Б. М. Якушевский, Журн. физ. хим., **27**, ; 433, 1953, **27**, 792, 1953.
2. Д. И. Менделеев, Сочинения, т. IV Из-во АН СССР, М.—Л. 1948.
3. «Термические константы неорганических веществ», Сборник под ред. акад. Э. В. Брицке и чл.-корр. АН СССР А. Ф. Капустинского, Изд-во АН СССР, 1949.
4. С. Глесстон, Теоретическая химия, ИИЛ, М., 1950.
5. Е. Н. Гапон, Журн. физ. химии, **21**, 1057, 1947.
6. D. Eley, Evans, Trans. Farad. Soc., **34**, 1093, 1938.
7. M. Born, Zs. Phys., **1**, 45, 1920.
8. W. Latimer, K. Pitzer, C. Slansky, Journ. Chem. Phys., 7, 108, 1939.
9. A. Voet, Trans. Farad. Soc., **32**, 1301, 1936.
10. К. Б. Яцимирский, Журн. общ. химии, **17**, 169, 1947.
11. T. Webb, Journ. Amer. Chem. Soc., **48**, 2589, 1926.
12. П. Дебай, Полярные молекулы, ГНТИ, М.—Л., 1931.
13. F. H. Lee, Y. K. Tai, Journ. Chinese Chem. Soc., 8, 184, 1941.
14. «Сборник физических констант», под ред. Я. Г. Дорфмана и С. Э. Фриша, ОНТИ, М.—Л., 1937.

ОБ УРАВНЕНИИ КИНЕТИКИ АДСОРБЦИИ ДЛЯ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ

Д. П. Тимофеев *

Одной из основных задач кинетики сорбции является выяснение причин, лимитирующих скорость процесса. Этими причинами при поглощении парообразных веществ из потока воздуха слоем зерненого сорбента, как известно, могут быть: 1) диффузия молекул пара из потока к поверхности зерен сорбента, 2) диффузия молекул пара внутрь зерен сорбента и 3) собственно сам акт адсорбции. Последняя причина не является главной и обычно не принимается во внимание [1, 2]. Конкурирующими причинами остаются две первые [3, 4]. Вопрос об определяющей роли внешней или внутренней диффузии в кинетике адсорбции остается до сих пор в значительной мере неясным и требует дальнейшего детального изучения. Наряду с этим для более правильной оценки роли составляющих диффузионной кинетики при адсорбции пара из потока воздуха следует рассмотреть случай, когда скорость адсорбции бесконечно велика и, следовательно, ни внутренняя, ни внешняя диффузия не определяют формы кинетической кривой. Этот случай рассмотрен в предлагаемой ниже работе.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Допустим, что скорость адсорбции бесконечно велика и все количество пара, которое поступает в слой зерен, поглощается. Процесс поглощения парообразного вещества и в этом случае будет протекать во времени. Например, если статическая активность слоя сорбента равна 100 мг, а паровоздушная смесь поступает со скоростью 1 л/мин. и с концентрацией парообразного вещества 10 мг/л, то понадобится, по крайней мере, 10 мин., пока не закончится процесс адсорбции. Уравнение этой кажущейся «кинетики адсорбции» в случае бесконечно большой скорости адсорбции может быть записано в виде:

$$\frac{da'}{dt} = c_0\omega, \qquad (1)$$

где c_0 — начальная концентрация пара в поступающей паровоздушной смеси, ω — количество паровоздушной смеси, поступающей в слой в единицу времени, $\frac{da'}{dt}$ — приращение величины адсорбции за единицу времени навеской сорбента q.

Если величину адсорбции, отнесенную к одному грамму, обозначить через a, то

$$a' = aq \qquad (2)$$

и

$$da' = qda. \qquad (3)$$

Заменяя в уравнении (1) da' на da согласно (3), получаем

$$\frac{qda}{dt} = c_0\omega \qquad (4)$$

---

* С участием И. Г. Арамановича.

или

$$\frac{da}{dt} = \frac{c_0\omega}{q}. \qquad (5)$$

Уравнение кинетики (5) получено при допущении бесконечно большой скорости адсорбции и при том предположении, что за слоем сорбента в выходящем потоке воздуха отсутствуют пары сорбируемого вещества. Последнее предположение, однако, неверно. Выходящий из слоя сорбента поток воздуха всегда будет содержать некоторое количество пара, концентрация которого при бесконечно большой скорости сорбции, т. е. при практически мгновенном достижении сорбционного равновесия, будет равна равновесной концентрации пара c, отвечающей согласно изотерме адсорбции величине адсорбции a, достигнутой к данному моменту времени.

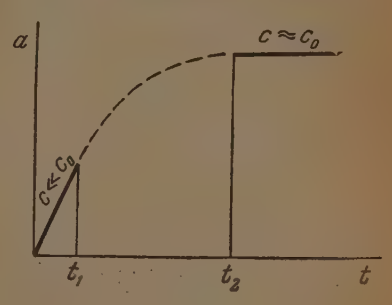


Рис. 1. Кинетическая кривая

Следовательно, и в случае бесконечно большой скорости адсорбции поглощается не все количество пара, поступающее в слой сорбента, а только часть его; другая часть пара уносится с воздухом, выходящим из слоя сорбента. Составим уравнение кинетики адсорбции с учетом этого обстоятельства.

Если за время dt в слой зерен сорбента поступает количество пара, равное

$$\frac{c_0\omega}{q}\,dt,$$

а за то же время уносится из слоя

$$\frac{c\omega}{q}\,dt,$$

то разность

$$\frac{c_0\omega}{q}\,dt - \frac{c\omega}{q}\,dt$$

есть приращение величины адсорбции за время dt, т. е.

$$da = (c_0 - c)\,\frac{\omega}{q}\,dt. \qquad (6)^*$$

Для малых t величина адсорбции мала и $c \ll c_0$, тогда уравнение (6) переходит в (5). Это отвечает начальному участку кинетической кривой, выражаемому прямой, выходящей из начала координат (рис. 1). Для больших времен t величина адсорбции и соответственно равновесная концентрация стремятся к предельным значениям $a \to a_0$ и $c \to c_0$. Кинетическая кривая для $t > t_2$ практически переходит в прямую, параллельную оси t. Переходная область в интервале времен $t_1 - t_2$ отвечает промежуточным значениям равновесных концентраций $0 < c < c_0$.

Чтобы описать переходную область, необходимо произвести интегрирование уравнения (6), заменив равновесную концентрацию c на величину адсорбции согласно уравнению изотермы адсорбции.

* Уравнение (6) по форме ничем не отличается от обычно применяемого уравнения кинетики адсорбции $da = \beta\,(c_0 - c)dt$, которое иногда не совсем правильно трактуется как следствие теории об определяющей роли внешней диффузии.

Изотерма адсорбции органических паров на активных углях наиболее удовлетворительно описывается уравнением М. М. Дубинина и Л. В. Радушкевича [5]:

$$a = \frac{W_0}{V} e^{-\frac{BT^2}{\beta^2}\left(\lg \frac{c_s}{c}\right)^2}, \tag{7}$$

где W_0 и B — структурные характеристики адсорбента, β — коэффициент аффинности, c_s и c — концентрация насыщенного пара и равновесная концентрация, отвечающая величине адсорбции a, V — молярный объем парообразного вещества в ожиженном виде.

Разрешая уравнение (7) относительно c, получаем

$$c = c_s e^{-\frac{2,3\beta}{T}\sqrt{\frac{1}{B}\ln\frac{W}{aV}}}. \tag{8}$$

Найденное выражение для c подставляем в уравнение (6), тогда

$$\frac{da}{dt} = \left(c_0 - c_s e^{-\frac{2,3\beta}{T}\sqrt{\frac{1}{B}\ln\frac{W_0}{aV}}}\right)\frac{\omega}{q}. \tag{9}$$

Введем обозначения:

$$\frac{2,3\beta}{T}\sqrt{\frac{1}{B}} = n, \tag{10}$$

$$\frac{W_0}{V} = m, \tag{11}$$

$$\frac{c_0}{c_s} = b. \tag{12}$$

Уравнение (9) в соответствии с принятыми обозначениями будет

$$\frac{da}{dt} = \left(b - e^{-n\sqrt{\ln\frac{m}{a}}}\right)\frac{c_s\omega}{q}. \tag{13}$$

Разделяя переменные и вводя знак интеграла, получаем

$$\int\limits_0^{a_0} \frac{da}{b - e^{-n\sqrt{\ln\frac{m}{a}}}} = \frac{c_s\omega}{q}\int\limits_0^{\infty} dt, \tag{14}$$

где a_0 — корень уравнения $b - e^{-n\sqrt{\ln\frac{m}{a}}} = 0$.

Вычислим интеграл, стоящий в левой части уравнения (14), для чего сделаем подстановку

$$\sqrt{\ln\frac{m}{a}} = y \tag{15}$$

и

$$da = -2\,mye^{-y^2}dy. \tag{16}$$

Пределы изменений y будут

при $a = 0$ $y = \infty$,
» $a = a_0$ $y = y_0$.

После подстановки с учетом новых пределов интегрирования имеем

$$I = 2\,m\int\limits_0^{\infty} \frac{ye^{-y^2}}{b - e^{-ny}}\,dy. \tag{17}$$

Интеграл (17) расходится. При $y=y_0$ подинтегральная функция обращается в бесконечность порядка $\frac{1}{y-y_0}$, поэтому будем рассматривать этот интеграл только при $y>y_0$ или соответственно при $a<a_0$. Положим нижний предел интегрирования $y=y_1$, причем $y_1>y_0$ и вычислим интеграл:

$$I_{y_1}=2m\int\limits_{y_1}^{\infty}\frac{ye^{-y^2}}{b-e^{-ny}}dy. \tag{18}$$

Разложим в ряд дробь $\frac{1}{b-e^{-ny}}$ по степеням $\frac{e^{-ny}}{b}$

$$\frac{1}{b-e^{-ny}}=\frac{1}{b}\left(1+\frac{e^{-ny}}{b}+\frac{e^{-2ny}}{b^2}+\frac{e^{-3ny}}{b^3}+\ldots\right). \tag{19}$$

Интеграл (18) теперь может быть заменен суммой более простых интегралов

$$I_{y_1}=2\frac{m}{b}\left\{\int\limits_{y_1}^{\infty}ye^{-y^2}dy+\frac{1}{b}\int\limits_{y_1}^{\infty}ye^{-(y^2+ny)}dy+\frac{1}{b^2}\int\limits_{y_1}^{\infty}ye^{-(y^2+2ny)}dy+\ldots\right\} \tag{20}$$

В измерениях кинетики адсорбции относительная ошибка эксперимента составляет около 3—5%. Следовательно, можно ограничиться числом членов ряда (19), дающим при вычислениях погрешность примерно такой же величины.

Первый интеграл в выражении (20) легко находится по формуле:

$$\int\limits_{z}^{\infty}ze^{-z^2}dz=-\frac{1}{2}e^{-z^2}\Big|_{z}^{\infty}, \tag{21}$$

и, следовательно,

$$\int\limits_{y_1}^{\infty}ye^{-y^2}dy=\frac{e^{-y^2}}{2}. \tag{22}$$

Второй интеграл преобразуем к более простому виду:

$$\int\limits_{y_1}^{\infty}ye^{-(y^2+ny)}dy=\int\limits_{y_1}^{\infty}ye^{-\left(y+\frac{n}{2}\right)^2}e^{\frac{n^2}{4}}dy=e^{\frac{n^2}{4}}\int\limits_{y_1}^{\infty}ye^{-\left(y+\frac{n}{2}\right)^2}dy. \tag{23}$$

Введем подстановку $y_1+\frac{n}{2}=z$, тогда

$$\int\limits_{y_1}^{\infty}ye^{-\left(y+\frac{n}{2}\right)^2}dy=\int\limits_{y_1+n/2}^{\infty}\left(z-\frac{n}{2}\right)e^{-z^2}dz=\int\limits_{y_1+n/2}^{\infty}ze^{-z^2}dz-\frac{n}{2}\int\limits_{y_1+n/2}^{\infty}e^{-z^2}dz. \tag{24}$$

Интеграл $\int\limits_{z}^{\infty}e^{-z^2}dz$ может быть представлен в виде ряда:

$$\int\limits_{z}^{\infty}e^{-z^2}dz=\frac{e^{-z^2}}{2z}+\frac{e^{-z^2}}{4z^2}+\ldots \tag{25}$$

Для наших целей можно ограничиться первым членом ряда, так как отбрасывание второго члена дает ошибку порядка

$$\frac{1}{2\left(y_1+\frac{n}{2}\right)^2}\approx 3\%.$$

Итак для второго интеграла имеем

$$\int_{y_1}^{\infty} ye^{-(y^2+ny)}\,dy = e^{\frac{n^2}{4}}\left[\frac{e^{-y^2}}{2}-\frac{ne^{-\left(y+\frac{n}{2}\right)^2}}{2(2y_1+n)}\right]=\frac{ye^{-(y^2+ny)}}{2y+n}. \tag{26}$$

Аналогичным путем находим выражение для третьего члена ряда (20)

$$\int_{y_1}^{\infty} ye^{-(y^2+2ny)}\,dy=\frac{y}{y+n}\,\frac{e^{-(y^2+2ny)}}{2}. \tag{27}$$

Для четвертого члена ряда получаем

$$\int_{y_1}^{\infty} ye^{-(y^2+3ny)}\,dy=\frac{y}{2y+3n}\,e^{-(y^2+3ny)} \tag{28}$$

и т. д.

Общее выражение для интеграла (18) будет

$$\int_{y_1}^{\infty}\frac{ye^{-y^2}}{b-e^{-ny}}\,dy=$$

$$=\frac{1}{b}\left[\frac{e^{-y^2}}{2}+\frac{y}{2y+n}\frac{e^{-(y^2+ny)}}{b}+\frac{y}{y+n}\frac{e^{-(y^2+2ny)}}{2b^2}+\frac{y}{2y+3n}\frac{e^{-(y^2+3ny)}}{b^3}+\ldots\right]=$$

$$=\frac{e^{-y^2}}{2b}\left[1+\frac{2y}{2y+n}\left(\frac{e^{-ny}}{b}\right)+\frac{2y}{2y+2n}\left(\frac{e^{-ny}}{b}\right)^2+\frac{2y}{2y+3n}\left(\frac{e^{-ny}}{b}\right)^3+\ldots\right]=$$

$$=\frac{e^{-y^2}}{2b}\left[1+\sum_{k=1}^{k=l}\frac{2y}{2y+kn}\left(\frac{e^{-ny}}{b}\right)^k\right]. \tag{29}$$

На основании (14) и (29) получаем уравнение для вычисления кинетической кривой:

$$t=\frac{mqe^{-y^2}}{2c_s\omega b}\left\{1+\sum_{k=1}^{k=l}\frac{2y}{2y+kn}\left(\frac{e^{-ny}}{b}\right)^k\right]. \tag{30}$$

Вычисление участка кинетической кривой при a, близких к a_0, удобнее произвести другим путем.

Возьмем интеграл

$$I_y=2m\int_{y_0+\alpha}^{y_0+\beta}\frac{ye^{-y^2}}{b-e^{-ny}}\,dy, \tag{31}$$

где α и β — малые величины по сравнению с y_0, причем $\beta>\alpha$.

Положим

$$\frac{ye^{-y^2}}{b-e^{-ny}}\approx\frac{A}{y-y_0}, \tag{32}$$

где

$$A = \lim_{y \to y_0} \left[y e^{-y^2} \frac{y - y_0}{b - e^{-ny}} \right]. \tag{33}$$

По правилу Лопиталя

$$\lim_{y \to y_0} \frac{y - y_0}{b - e^{-ny}} = \frac{1}{n e^{-ny_0}}, \tag{34}$$

и, следовательно,

$$A = \frac{y_0 e^{-y^2}}{n e^{-ny_0}} \tag{35}$$

или

$$A = -\frac{\ln b e^{-\ln^2 b/n^2}}{bn^2}, \tag{36}$$

так как

$$y_0 = -\frac{\ln b}{n}. \tag{37}$$

Интеграл (22) теперь будет

$$I_y = 2mA \int\limits_{y_0+\alpha}^{y_0+\beta} \frac{dy}{y - y_0} = 2mA \ln (y - y_0) \Big|_{y_0+\alpha}^{y_0+\beta} = 2mA \ln \frac{\beta}{\alpha}. \tag{38}$$

В соответствии с (36)

$$I_{y \to y_0} = 2m \frac{\ln b e^{-\ln^2 b/n^2}}{bn^2} \ln \frac{\alpha}{\beta}. \tag{39}$$

Подставляя найденное выражение в (14), получаем уравнение для вычисления области кинетической кривой при a, близких к a_0:

$$t = \frac{2mq \ln b}{c_s \omega b n^2} e^{-\ln^2 b/n^2} \ln \frac{\alpha}{\beta}. \tag{40}$$

По уравнениям (30) и (40) были вычислены кинетические кривые для адсорбции паров бензола на активном угле и сопоставлены с экспериментальными. По уравнению (30) кинетические кривые вычислялись в интервале относительных величин адсорбции $a/a_0 = 0 - 0{,}90$ и по уравнению (40) в интервале $a/a_0 = 0{,}85 - 0{,}99$. Константы W_0 и B уравнения (7) были найдены из изотермы адсорбции. Результаты сопоставления вычисленных и экспериментальных кинетических кривых будут обсуждены ниже.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для опытов применялся активный уголь, описанный ранее в нашей работе [6], с исходным зернением 2,25 мм. Уголь был раздроблен и рассеян на фракции. Для опытов были отобраны фракции зерен с диаметром 0,37; 1,25 и 1,75 мм.

В качестве парообразного вещества был взят бензол, очищенный многократной перекристаллизацией. Исследование кинетики адсорбции проводилось методом сорбционных весов [7,8]. Основной частью прибора являлась сорбционная трубка, в которую помещалась чувствительная пружина и чашечка с сорбентом. В нижней части трубки внутри была отшлифована кольцевая площадка для плотного прилегания чашечки при пропускании паровоздушной смеси (рис. 2). Во время отсчетов чашечка освобождалась, и положение ее отмечалось катетометром с ценой деления отсчетного барабана в 0,01 мм. Чувствительность сорбционной пружины

составляла 0,006 г/мм. Навеска угля в опытах колебалась от 40 до 110 мг в зависимости от зернения. Уголь сначала помещался на сетчатое дно чашечки, осторожно и тщательно разравнивался по всему сечению чашечки, чтобы образовался равномерный слой в одно зерно, и затем взвешивался.

Опыты проводились при температуре 20° С. Удельная скорость тока воздуха составляла 0,3 л/мин·см². Концентрация паров бензола в поступающем воздухе $c_0 = 10$ мг/л.

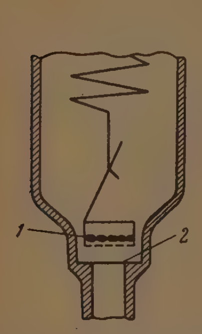


Рис. 2. Схема устройства сорбционной трубки. *1* — активный уголь; *2* — отшлифованная площадка

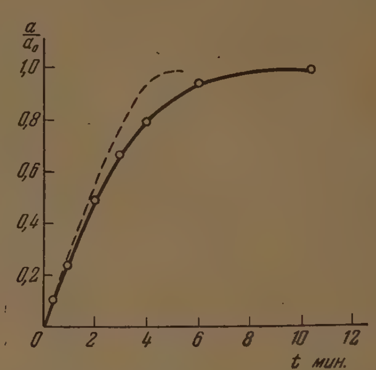


Рис. 3. Адсорбция на угле с диаметром зерен $d = 0{,}37$ мм; пунктирная линия — вычисленная кинетическая кривая, сплошная линия — экспериментальная кинетическая кривая

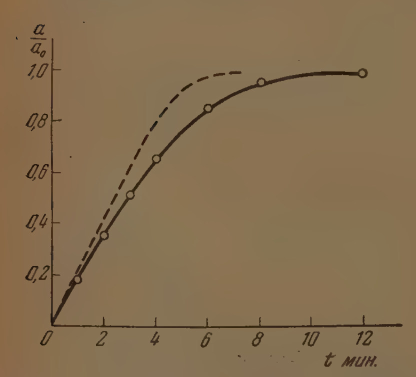


Рис. 4. Адсорбция на угле с диаметром зерен $d = 1{,}25$ мм, пунктирная линия — вычисленная кинетическая кривая, сплошная линия — экспериментальная кинетическая кривая

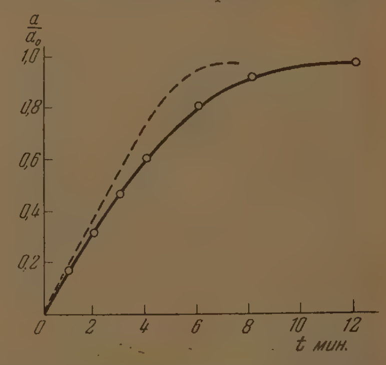


Рис. 5. Адсорбция на угле с диаметром зерен $d = 1{,}75$ мм; пунктирная линия — вычисленная кинетическая кривая, сплошная линия — экспериментальная кинетическая кривая

Результаты опытов представлены на рис. 3, 4 и 5 в виде сплошных линий. Экспериментальные точки обозначены кружками. Вычисленные кинетические кривые даны в виде пунктирных линий.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Опытные и вычисленные кривые, приведенные на рис. 3, 4 и 5, весьма близко расположены друг к другу. При малых относительных величинах адсорбции они почти совпадают и заметно расходятся лишь при $a/a_0 > 0{,}5$. Это отклонение вычисленных кинетических кривых от опытных вполне естественно, так как уравнения (30) и (40) были получены при заведомо

грубом предположении, что скорость диффузии молекул пара из потока воздуха к адсорбирующей поверхности активного угля бесконечно велика. Близкое расположение начальных участков опытных и вычисленных кинетических кривых (до $a/a_0 = 0,3 - 0,5$) свидетельствует о том, что при малых t сорбционное равновесие достигается практически мгновенно. При рассмотрении соотношения внешней и внутренней диффузии как определяющих факторов в кинетике адсорбции обычно предполагается, что в начальные моменты времени, когда происходит отработка зерен с поверхности, скорость адсорбции лимитируется внешней диффузией, и только лишь в заключительной стадии процесса, когда молекулы пара должны проникать в глубь зерна, наиболее медленной стадией процесса является внутренняя диффузия. Если исходить из этой точки зрения, то достижение сорбционного равновесия при малых t указывает на несущественную роль внешней диффузии в кинетике адсорбции слоем зерненого сорбента.

Величина адсорбции зависит главным образом от количества подводимого пара к слою сорбента и при малых t, когда диффузионная кинетика не лимитирует процесса, скорость адсорбции постоянна ввиду постоянства количества пара, поступающего в единицу времени. Вследствие этого начальный участок кинетической кривой представляет прямую.

В переходной области $t_1 - t_2$ (рис. 1) форма кинетической кривой попрежнему зависит главным образом от скорости поступления пара к слою сорбента, а не от скорости диффузии молекул пара из потока к зернам и внутрь зерен сорбента. В связи с этим надо, повидимому, отличать истинную кинетику процесса от «кажущейся кинетики», обусловленной скоростью подвода вещества к слою сорбента. Истинная кинетика процесса, связанная с диффузией молекул пара из потока внутрь зерен сорбента, может быть выражена кинетической кривой, получаемой путем вычитания из экспериментальной кинетической кривой вычисленной кинетической кривой для случая бесконечно большой скорости адсорбции.

ВЫВОДЫ

1. Рассмотрен случай кинетики адсорбции на активном угле, когда внешняя и внутренняя диффузии не лимитируют процесса.

2. Экспериментально определены кинетические кривые адсорбции паров бензола на активном угле различного зернения при 20° C и сопоставлены с кинетическими кривыми, вычисленными при предположении бесконечно большой скорости адсорбции.

3. Близкое расположение начальных участков экспериментальных и вычисленных кинетических кривых указывает на то, что внешняя диффузия, повидимому, не является решающим фактором в кинетике адсорбции слоем активного угля.

4. Форма экспериментальных кинетических кривых адсорбции парообразных веществ на активных углях не слишком крупного зернения определяется в большей степени «кажущейся кинетикой» процесса, нежели истинной кинетикой, обусловленной диффузией молекул пара из потока воздуха к адсорбирующей поверхности активного угля.

Поступила
2. I. 1953

ЛИТЕРАТУРА

1. McBain, Zs. phys. Chem., 68, 471, 1909.
2. G. Damköhler, Zs. phys. Chem., A., 174, 222, 1935.
3. М. М. Дубинин и К. В. Чмутов, Физико-химические основы противогазового дела, Изд. акад. им. Ворошилова, 1939.
4. А. А. Жуховицкий и др. Журн. физ. химии 13, 303, 1939; 15, 174, 1941.
5. М. М. Дубинин и Л. В. Радушкевич, ДАН, 55, 331, 1947.
6. М. М. Дубинин и Д. П. Тимофеев, Журн. физ. химии, 21, 1213, 1947.
7. К. В. Чмутов и В. С. Фролов, Журн. прикл. химии, 9, 1555, 1936.
8. К. В. Чмутов и А. Т. Халезова, Журн. прикл. химии, 10, 1325, 1937.

ОБ УСЛОВИЯХ РАВНОВЕСИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ. VI

А. В. Сторонкин и М. П. Сусарев

О влиянии давления и температуры на состав пара, когда состав раствора изменяется в соответствии с условиями термодинамического упрощения

Если многокомпонентная двухфазная система находится в состоянии равновесия, то, как известно [1], для каждого компонента справедливо:

$$d\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_i}\right)'_{p,T,x_{k\neq i}} = d\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_i}\right)''_{p,T,x_{k\neq i}}. \qquad (a)$$

Дифференциальное соотношение (a) можно представить в развернутом виде следующим образом:

$$\left\{\left(\frac{\partial\eta}{\partial x_i}\right)'' - \left(\frac{\partial\eta}{\partial x_i}\right)'\right\} dT - \left\{\left(\frac{\partial v}{\partial x_i}\right)'' - \left(\frac{\partial v}{\partial x_i}\right)'\right\} dp + D\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_i}\right)' - D\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_i}\right)'' = 0. \qquad (1)$$

Введем парциальные молярные теплоты перехода L_i и L_n i-го и n-го компонентов из первой фазы во вторую, определяемые следующими соотношениями:

$$L_i = T(\eta_i'' - \eta_i'),$$
$$L_n = T(\eta_n'' - \eta_n'). \qquad (2)$$

Обозначим через Δv_i и Δv_n приращения парциальных молярных объемов при переходе из первой фазы во вторую, т. е.

$$\Delta v_i = v_i' - v_i'',$$
$$\Delta v_n = v_n'' - v_n'. \qquad (3)$$

Тогда (1) можно записать следующим образом:

$$\frac{L_i - L_n}{T} dT + (\Delta v_n - \Delta v_i)\, dp + D\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_i}\right)' - D\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_i}\right)'' = 0. \qquad (4)$$

Дифференциальное соотношение (4) является общетермодинамическим и, следовательно, приложимо к любым многокомпонентным двухфазным системам. Оно позволяет решить ряд важных вопросов термодинамической теории многокомпонентных систем.

Применим дифференциальное соотношение (4) к растворам с целью установления термодинамической связи между составами нераздельно кипящих смесей.

Предположим, что пар с достаточно большой точностью подчиняется законам идеальных газов. Тогда $v_i'' - v_n'' = v''$ и (4) для системы раствор—пар принимает следующий вид:

$$\frac{L_i - L_n}{T} dT + (v_i' - v_n')\, dp + D\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x_i}\right)' - RT d\ln\frac{x_i''}{x_n''} = 0, \qquad (5)$$

где L_i и L_n являются парциальными молярными теплотами испарения i-го и n-го компонентов.

Предположим, что состав раствора изменяется в соответствии с условием термодинамического упрощения относительно i-го и n-го компонентов [2,3]. Следовательно, имеет место

$$D\left(\frac{\partial\xi}{\partial x_i}\right)' = 0. \qquad (6)$$

Тогда (5) принимает вид:

$$d\ln\frac{x''_i}{x''_n} = \frac{L_i - L_n}{RT^2}\,dT + \frac{v'_i - v'_n}{RT}\,dp. \qquad (7)$$

Так как условие термодинамического упрощения (6) сокращает число степеней свободы на единицу, то в дифференциальном соотношении (7) дифференциалы только $n-1$ параметров могут принимать произвольные значения. Дифференциальное соотношение (7) устанавливает связь между изменениями состава идеального пара, давления и температуры, когда состав раствора изменяется в соответствии с условием термодинамического упрощения (6) относительно i-го и n-го компонентов.

В целях наглядности исследование дифференциального соотношения (7) будет проведено на примере трехкомпонентных растворов.

О термодинамической связи между составами нераздельно кипящих смесей при изотермических условиях

При условии постоянства температуры из (7) непосредственно получаем

$$\left[\frac{d\ln\frac{x''_i}{x''_n}}{dp}\right]_{T,\,\alpha} = \frac{v'_i - v'_n}{RT}, \qquad (8)$$

где индекс α указывает на то, что состав раствора изменяется в соответствии с условием (6).

Применим уравнение (8), например, к первому компоненту тройного раствора. Тогда получим

$$\left[\frac{d\ln\frac{x''_1}{x''_3}}{dp}\right]_{T,\,\alpha} = \frac{v'_1 - v'_3}{RT}. \qquad (9)$$

Ранее [3, 4] было показано, что поверхность давления пара, рассматриваемого как функция состава раствора (x'_1, x'_2), представляет собой семейство бесконечно большого числа кривых, на которых тройная система ведет себя в термодинамическом отношении подобно двухкомпонентным системам. Соотношение (9) дает зависимость состава пара тройного раствора от давления на указанных кривых при изотермических условиях, когда выполняется условие термодинамического упрощения относительно 1-го и 3-го компонентов. Если компоненты тройного раствора способны образовывать двойные или тройную нераздельно кипящие смеси или и то и другое вместе, то на p-поверхности будут иметься складки.

Как было показано [5], в этом случае среди указанного семейства кривых будут иметься особые псевдоэкстремальные кривые, лежащие на складках p-поверхности.

Эти псевдоэкстремальные кривые характеризуются тем, что на них выполняется условие:

$$\left(\frac{dp}{dx_1'}\right)_{T,\,x_2'} = 0 \tag{10}$$

или

$$\left(\frac{dp}{dx_2'}\right)_{T,\,x_1'} = 0, \tag{11}$$

Точки бинарных и тройного азеотропа принадлежат этим кривым. Семейство псевдобинарных кривых, для которых выполняется условие

$$D\left(\frac{\partial \zeta}{\partial x_1}\right)' = 0, \tag{12}$$

имеет свое начало на кривой давления пара бинарного раствора, состоящего из 1-го и 3-го компонентов.

Если указанные компоненты имеют азеотроп, то псевдоэкстремальная кривая, принадлежащая семейству псевдобинарных кривых и удовлетворяющая также условию (12), будет начинаться в точке бинарного азеотропа и пройдет через точку тройного азеотропа, если последний, разумеется, существует.

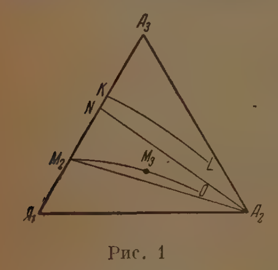


Рис. 1

На рис. 1 кривая KL изображает проекцию на треугольник Гиббса одной из псевдобинарных кривых, дифференциальным уравнением которой является (12). Точки M_2 и M_3 изображают составы двойного и тройного азеотропов, а кривая M_2M_3 — проекцию псевдоэкстремальной кривой, удовлетворяющей условиям (12) и (10).

Интегрирование уравнения (9) в пределах от двойного раствора K до тройного раствора L дает

$$\int\limits_{(K)}^{(L)} d\ln\frac{x_1''}{x_3''} = \frac{1}{RT}\int\limits_{p_K}^{p_L}(v_1' - v_3')\,dp$$

или

$$\left(\frac{x_1''}{x_3''}\right)_L = \left(\frac{x_1''}{x_3''}\right)_K e^{\frac{1}{RT}\int\limits_{p_K}^{p_L}(v_1'-v_3')\,dp}. \tag{13}$$

Легко заметить, что экспоненциальный сомножитель в формуле (13) с большой точностью равен единице. Так, если, например $v_1' - v_3' = 0{,}1$ л/моль, $p_L - p_K = 0{,}1$ ат и $T = 300$°K, отклонение экспоненциального сомножителя от единицы составляет всего 0,04%. Поэтому (13) с большой степенью приближения можно записать следующим образом:

$$\left(\frac{x_1''}{x_3''}\right)_L = \left(\frac{x_1''}{x_3''}\right)_K. \tag{14}$$

Если, в частности, второй компонент в паре не содержится ($x_2'' = 0$), то (14) можно записать следующим образом:

$$\left(\frac{x_1''}{1-x_1''}\right)_L = \left(\frac{x_1''}{1-x_1''}\right)_K. \tag{15}$$

На основании (14) и (15) можно сформулировать следующие важные правила, справедливые для всего семейства псевдобинарных кривых:

а) При изотермических условиях отношение концентраций компонентов, для которых в растворе осуществляется условие термодинамического упрощения, имеет в паре постоянное значение, равное значению для исходного двойного раствора.

б) Если один компонент тройного раствора в паре не содержится, то при изотермических условиях состав пара, когда в растворе выполняется условие термодинамического упрощения для летучих компонентов, постоянен и равен составу пара исходного бинарного раствора летучих компонентов.

Первое правило говорит о том, что кривой составов раствора KL отвечает прямая составов пара NA_2, являющаяся секущей треугольника Гиббса. Это правило справедливо для любого n-компонентного раствора.

Если формулы (13) — (15) применить к псевдоэкстремальной кривой, то получим

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{x_1''}{x_3''}\right)_{M_3} &\simeq \left(\frac{x_1''}{x_3''}\right)_{M_3} e^{\frac{1}{RT}\int\limits_{p_{M_2}}^{p_{M_3}} (v_1'-v_3')\,dp} \\ \left(\frac{x_1'}{x_3'}\right)_{M_3} &\simeq \left(\frac{x_1'}{x_3'}\right)_{M_2} e^{\frac{1}{RT}\int\limits_{p_{M_2}}^{p_{M_3}} (v_1'-v_3')\,dp} \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{x_1''}{x_3''}\right)_{M_3} &\simeq \left(\frac{x_1'}{x_3'}\right)_{M_2}, \\ \left(\frac{x_1''}{x_3'}\right)_{M_3} &\simeq \left(\frac{x_1'}{x_3'}\right)_{M_2}. \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

и

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{x_1''}{1-x_1''}\right)_0 &\simeq \left(\frac{x_1'}{1-x_1''}\right)_{M_2}, \\ \left(\frac{x_1''}{1-x_1''}\right)_0 &\simeq \left(\frac{x_1'}{1-x_1'}\right)_{M_2}. \end{aligned}\right\} \tag{18*}$$

На основании (17) можно сформулировать следующее приближенное правило [4]:

При изотермических условиях в двойной и тройной нераздельно кипящих смесях отношения концентраций общих для них компонентов приблизительно равны.

Сформулированное правило говорит о том, что точка тройного азеотропа M_3 (рис. 1) лежит на секущей треугольника M_2A_2, соединяющей точку бинарного азеотропа с противолежащей вершиной A_2. Поэтому в последующем изложении это правило будет называться правилом се-

* В этом случае тройной азеотроп отсутствует. При выводе формул (16) — (18) предположено, что псевдоэкстремальная кривая точка совпадает с одной из кривых открытой дистилляции. Это предположение впоследствии будет обсуждено особо.

кущих. Ценность этого правила заключается в том, что оно позволяет предсказывать составы термодинамически возможных тройных азеотропов по составам бинарным азеотропов при изотермических условиях.

На основании правила секущих можно сделать следующие выводы:

а) если для трех компонентов тройной системы известен только один двойной азеотроп, то состав тройного азеотропа не может быть рассчитан полностью; в данном случае возможно предсказать только отношение концентраций в тройном азеотропе тех компонентов, которые образуют двойной азеотроп;

б) если для трех компонентов тройной системы известны два или три бинарных азеотропа, то состав тройного азеотропа может быть найден по точке пересечения двух или трех секущих; в этом случае состав тройного азеотропа может быть точно вычислен по составам бинарных азеотропов.

Если компоненты тройного раствора образуют два или три бинарных азеотропа, то согласно (17) состав термодинамически возможного тройного азеотропа можно рассчитать на основании составов бинарных азеотропов по следующим формулам:

$$(x_1)_3 \simeq \frac{\left(\frac{x_1}{x_3}\right)_2}{1+\left(\frac{x_1}{x_3}\right)_2+\left(\frac{x_2}{x_3}\right)_2}, \qquad (x_2)_3 \simeq \frac{\left(\frac{x_2}{x_3}\right)_2}{1+\left(\frac{x_1}{x_3}\right)_2+\left(\frac{x_2}{x_3}\right)_2}, \tag{19}$$

где индексы 2 или 3 при скобках указывают на то, что величины, стоящие в скобках, относятся к бинарному или тройному азеотропу.

Если компоненты тройного раствора образуют три двойных азеотропа, то между составами двойных азеотропов и составом термодинамически возможного тройного азеотропа согласно (17) существует следующая связь:

$$\left(\frac{x_1}{x_2}\right)_2 \simeq \left(\frac{x_1}{x_2}\right)_3 = \frac{\left(\frac{x_1}{x_3}\right)_3}{\left(\frac{x_2}{x_3}\right)_3} \simeq \frac{\left(\frac{x_1}{x_3}\right)_2}{\left(\frac{x_2}{x_3}\right)_2}. \tag{20}$$

При помощи формулы (20) возможно предсказывать состав термодинамически возможного бинарного азеотропа по составам двух других бинарных азеотропов, имеющих по одному общему компоненту с первым азеотропом, состав которого рассчитывается.

Формула (18) говорит о том, что если один компонент не летуч, то состав пара постоянен и равен составу бинарного азеотропа, когда состав раствора изменяется в согласии с условием псевдоэкстремума.

Выводы, полученные в настоящем разделе, справедливы для изотермических условий, которые редко осуществляются в экспериментальной практике. Поэтому в настоящее время нет экспериментальных данных, которые позволили бы дать иллюстрацию правила секущих при изотермических условиях.

О термодинамической связи между составами нераздельно кипящих смесей при изобарических условиях

При условии постоянства давления соотношение (7) может быть записано следующим образом:

$$\left[\frac{d\ln\frac{x_i''}{x_n''}}{dT}\right]_{p,\,\alpha} = \frac{L_i - L_n}{RT^2}. \tag{21}$$

Применим соотношение (21) к первому компоненту тройного раствора:

$$\left[\frac{d \ln \frac{x_1''}{x_3''}}{dT}\right]_{p,\alpha} = \frac{L_1 - L_3}{RT^2}. \tag{22}$$

Поверхность температуры кипения раствора, рассматриваемой как функции состава последнего, также представляет собой семейство псевдобинарных кривых. Если компоненты тройного раствора образуют двойные или тройной азеотропы или и то и другое вместе, то на T-поверхности также будут складки. В этом случае среди семейства псевдобинарных кривых будут особые псевдоэкстремальные кривые, на которых выполняется не только условие (6), но и свойство

$$\left(\frac{dT}{dx_1'}\right)_{p,\alpha} = 0 \quad \text{или} \quad \left(\frac{dT}{dx_2'}\right)_{p,\alpha} = 0. \tag{23}$$

Интегрирование (22) в пределах от двойного раствора K до тройного раствора L дает

$$\left(\frac{x_1''}{x_3''}\right)_L = \left(\frac{x_1''}{x_3''}\right)_K e^{\int\limits_{T_K}^{T_L} \frac{L_1 - L_3}{RT^2} dT}. \tag{24}$$

Формула (24) устанавливает связь между составами бинарного и тройного растворов, лежащими на одной и той же псевдобинарной кривой.

Если же выражение (22) проинтегрировать для псевдоэкстремальной системы в пределах от двойного азеотропа M_2 до тройного азеотропа M_3, то получим

$$\left(\frac{x_1''}{x_3''}\right)_{M_3} \simeq \left(\frac{x_1''}{x_3''}\right)_{M_2} e^{\int\limits_{T_{M_2}}^{T_{M_3}} \frac{L_1 - L_3}{RT^2} dT}, \tag{25*}$$

где T_{M_2} и T_{M_3} — температуры кипения двойного и тройного азеотропов. Формула (25) устанавливает связи между составами бинарного и тройного азеотропов при изобарических условиях. Она показывает, что при изобарических условиях правило секущих будет справедливо, если величина интеграла, стоящего в показателе, близка к нулю, т. е.

$$\int\limits_{T_{M_2}}^{T_{M_3}} \frac{L_1 - L_3}{RT^2} dT \approx 0. \tag{26}$$

Отсюда можно сделать вывод, что правило секущих будет справедливо и при изобарических условиях, если различие в температурах кипения двойных и тройного азеотропов невелико или если величины парциальных молярных теплот испарения компонентов мало отличаются друг от друга. Правило секущих может быть справедливым и тогда, когда парциальные молярные теплоты испарения вообще значительно отличаются друг от друга, но их разности $(L_1 - L_3)$ и $(L_2 - L_3)$ при переходе по псевдоэкстремальным кривым от точек бинарных азеотропов к точке тройного азеотропа меняют знаки на обратные.

В настоящее время известно около 70 тройных растворов органических веществ, имеющих минимум температуры кипения [6]. Из них боль-

* При выводе формулы (25) сделано такое же предположение, что и при выводе формул (16)—(18).

шая часть является гетероазеотропами, на которые изложенные выводы не распространяются. В 12 тройных растворах изучены составы тройных азеотропов. Из них бо́льшая часть также, очевидно, является гетероазеотропами. Как показывают экспериментальные данные, тройные азеотропы систем бензальдегид — α-хлортолуол — ментен, пропиллактат — фенетол — ментен и тетрахлорэтилен — изоамилформиат — паральдегид, в гомогенности которых, повидимому, нельзя сомневаться, подчиняются правилу секущих. Как видно из рис. 2, точка тройного азеотропа для последней системы не совсем совпадает с общей точкой пересечения трех секущих. Надо полагать, что данные для состава тройного азеотропа требуют уточнения.

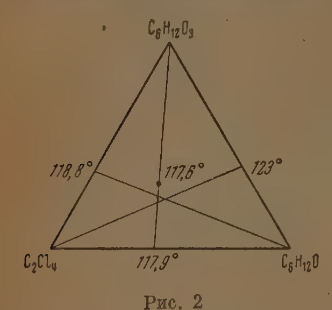


Рис. 2

Вопрос о связи между составами азеотропов может быть рассмотрен не только на системах, для которых известен состав тройного азеотропа, но и на системах, для которых известно существование тройных азеотропов, но составы последних не изучались. Для этого необходимо лишь наличие данных о составах всех трех бинарных азеотропов. Известно около сорока систем, для которых имеются такие данные. Оказалось, что составы бинарных азеотропов 14 систем удовлетворяют соотношению (20), являющемуся математическим выражением правила секущих. В табл. 1 приведены составы термодинамически возможных тройных азеотропов этих 14 систем. Составы азеотропов рассчитывались по формулам (19) тремя возможными способами (каждый раз использовались данные для составов бинарных азеотропов, образуемых одним из трех компонентов с двумя остальными).

Четвертый столбец таблицы содержит данные для состава тройного азеотропа (в молекулярных процентах), вычисленные тремя способами. В последнем столбце приведены средние значения вычисленных составов тройных азеотропов.

Как видно из таблицы, согласие между данными, рассчитанными тремя различными путями, очень хорошее, если учесть приближенность правила, а также, в особенности, возможность экспериментальных ошибок в определении составов бинарных азеотропов порядка нескольких молярных процентов.

При помощи правила секущих можно предсказать составы тройных азеотропов в системах, для которых равновесие между жидкостью и паром совсем не изучалось.

На рис. 3 построены секущие для одиннадцати веществ: вода (*1*), бромдихлорметан (*2*), нитрометан (*3*), хлораль (*4*), 3-иодпропилен (*5*), аллиловый спирт (*6*), пропиловый спирт (*7*), бромистый бутил (*8*), изобутиловый спирт (*9*), вторичный бутиловый спирт (*10*), третичный амиловый спирт (*11*), дающих двойные азеотропы как с пропилацетатом, так и с диэтилкетоном. Двойная система пропилацетат — диэтилкетон также образует азеотроп. Как видно из рис. 3, составы бинарных азеотропов в семи таким образом составленных тройных системах удовлетворяют правилу секущих.

В случае воды, хлораля и вторичного бутилового спирта, повидимому, имеет место расслаивание в жидкой фазе, и истинного тройного азеотропа не может быть. Для аллилового спирта состав тройного азеотропа не изображен, так как неизвестен состав бинарного азеотропа в системе аллиловый спирт — диэтилкетон.

Для двух из указанных семи систем, где третьим компонентом является 3-иодпропилен и нитрометан, существование тройных азеотропов известно. Вычисленные составы тройных азеотропов этих систем приво-

Таблица 1

Формула	Название вещества	$x \cdot 100$	$\overline{x} \cdot 100$
CS_2	Сероуглерод	33; 34; 34	34
CH_3J	Иодистый метил	29; 28; 27	28
$C_3H_8O_2$	Метилаль	39; 38; 39	38
CH_3J	Иодистый метил	37; 36; 37	37
CH_3OH	Метиловый спирт	11; 11; 11	11
$C_3H_8O_2$	Метилаль	52; 53; 52	52
CH_3NO_2	Нитрометан	38; 34; 35	36
C_3H_7OH	Пропиловой спирт	41; 43; 45	43
$C_5H_{10}O$	Диэтилкетон	21; 23; 20	21
CH_3NO_2	Нитрометан	44; 44; 44	44
$C_5H_{10}O$	Диэтилкетон	25; 25; 24	25
$C_5H_{10}O_2$	Пропилацетат	31; 31; 32	31
CH_3OH	Метиловый спирт	14; 17; 16	16
C_3H_6O	Ацетон	70; 67; 65	67
C_4H_9Cl	Хлористый изобутил	16; 16; 19	17
$C_2H_4Br_2$	1,2-Дибромэтан	35; 32; 34	34
$C_3H_6O_2$	Пропионовая кислота	16; 17; 19	17
C_6H_5Cl	Хлорбензол	49; 51; 47	49
$C_2H_4O_2$	Метилформиат	44; 45; 47	45
C_2H_5Br	Бромистый этил	14; 14; 15	14
C_5H_8	Изопрен	42; 41; 38	40
C_2H_5OH	Этиловый спирт	27; 31; 29	29
$C_4H_8O_2$	Этилацетат	39; 37; 34	37
C_6H_{12}	Циклогексан	34; 32; 37	34
C_2H_5OH	Этиловый спирт	19; 17; 18	18
C_4H_9Cl	Хлористый изобутил	43; 44; 46	44
C_6H_{14}	*n*-Гексан	38; 39; 36	38
C_3H_5J	3-Иодпропилен	30; 31; 30	30
$C_5H_{10}O$	Диэтилкетон	31, 31; 30	31
$C_5H_{10}O_2$	Пропилацетат	39; 39; 39	39
$C_3H_6Cl_2O$	1,3-Дихлор-2-пропанол	43; 38; 40	40
C_7H_7Cl	α-Хлортолуол	28; 30; 31	30
$C_{10}H_{16}$	*d*-Лимонен	29; 32; 29	30
C_3H_7OH	Пропиловый спирт	13; 13; 13	13
C_6H_6	Бензол	50; 50; 50	50
C_6H_{12}	Циклогексан	37; 37; 37	37
$C_5H_{10}O_2$	Изовалериановая кислота	50; 46; 48	48
C_7H_6O	Бензальдегид	25; 28; 28	27
$C_{10}H_{16}$	*d*-Лимонен	25; 27; 24	25
C_6H_5Br	Бромбензол	33; 34; 34	34
$C_6H_{12}O$	Циклогексанол	29; 28; 28	28
$C_{10}H_{16}$	α-Пинен	38; 37; [illegible]9	38

дились в табл. 1. Для пяти остальных систем вычисленные составы термодинамически возможных тройных азеотропов приведены в табл. 2.

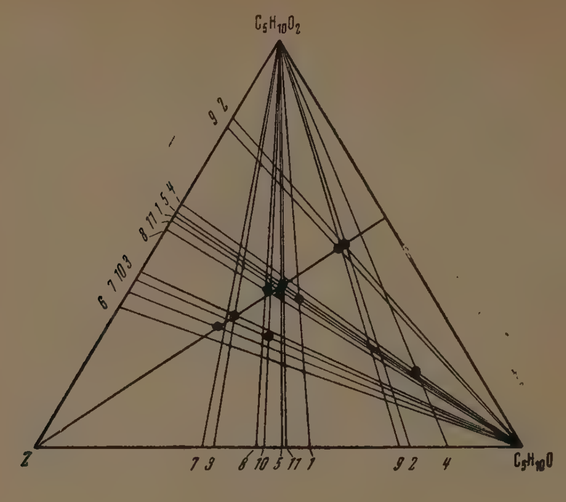


Рис. 3

Ясно, что такого рода расчеты можно провести и для четверных систем, для которых в настоящее время неизвестно ни одного четверного азеотропа.

В табл. 3 приведен состав термодинамически возможного четверного азеотропа в системе нитрометан — пропиловый спирт — диэтилкетон — пропилацетат, рассчитанный четырьмя способами.

Таблица 2

Формула	Название вещества	$x \cdot 100$	$\bar{x} \cdot 100$
$CHBrCl_2$	Бромдихлорметан	13; 12; 12	12
$C_5H_{10}O$	Диэтилкетон	38; 39; 41	40
$C_5H_{10}O_2$	Пропилацетат	49; 49; 47	48
C_3H_7OH	Пропиловый спирт	49; 45; 47	47
$C_5H_{10}O$	Диэтилкетон	22; 24: 25	24
$C_5H_{10}O_2$	Пропилацетат	29: 31; 28	29
C_4H_9Br	Бромистый бутил	34: 34; 34	34
$C_5H_{10}O$	Диэтилкетон	29; 29: 29	29
$C_5H_{10}O_2$	Пропилацетат	37; 37: 37	37
$C_4H_{10}O$	Изобутиловый спирт	14; 13; 13	13
$C_5H_{10}O$	Диэтилкетон	38; 38; 40	39
$C_5H_{10}O_2$	Пропилацетат	48; 49; 47	48
$C_5H_{12}O$	Третичный амиловый спирт	32; 30: 31	31
$C_5H_{10}O$	Диэтилкетон	30; 31; 32	31
$C_5H_{10}O_2$	Пропилацетат	38; 39; 37	38

В тех случаях, когда интеграл (26) заметно отличается от нуля, состав тройного азеотропа согласно (24) будет отличаться от состава, предсказываемого по правилу секущих. Однако и в этом случае правило секущих окажется полезным для предсказания приблизительного состава тройного азеотропа. Исследуем характер возможного отклонения состава тройного азеотропа от состава, предсказываемого по правилу секущих. Как известно [3], псевдобинарная кривая на T-поверхности для трехкомпонентного раствора имеет следующее дифференциальное уравнение:

Таблица 3

Название веществ	$x \cdot 100$	$\bar{x} \cdot 100$
Нитрометан	28; 27; 30; 28	28
Пропиловый спирт . .	36; 34; 32; 35	34
Диэтилкетон	16; 18; 17; 16	17
Пропилацетат	20; 20; 21; 21	21

$$\eta_{12} dT = -\frac{\Delta_2}{\zeta_{11}} (x_2'' - x_2') \, dx_2', \tag{27}$$

если термодинамическое упрощение наблюдается для 1-го и 3-го компонентов. Комбинирование (22) и (27) дает

$$\left[\frac{d \ln \frac{x_1''}{x_3''}}{dx_2'}\right]_{p, \alpha} = \frac{L_1 - L_3}{RT^2} \frac{\Delta_2}{\zeta_{11}\eta_{12}} (x_2'' - x_2'). \tag{28}$$

Соотношение (28) дает дифференциальной форме зависимость состава пара псевдобинарной системы от состава раствора. Как видно из (28), характер этой зависимости определяется разностями $(L_1 - L_3)$ и $(x_2'' - x_2')$, так как все остальные величины, содержащиеся в правой части (28), положительны.

Условно будем называть смесь 1-го и 3-го компонентов, для которых осуществляется условие термодинамического упрощения (12), бинарным растворителем, а 2-й компонент — растворенным веществом. При анализе соотношения (28) полезно иметь в виду два возможных случая, когда 2-й компонент в паре не содержится и когда он летуч. Если 2-й компонент в паре отсутствует ($x_2'' = 0$), то (28) принимает вид:

$$\left[\frac{d \ln \frac{x_1''}{x_3''}}{dx_2'}\right]_{p, \alpha} = \frac{L_1 - L_3}{RT^2} \frac{\Delta_2}{\zeta_{11}\eta_{12}} x_2'. \tag{29}$$

В этом случае, как показывает (29), характер изменения состава пара при движении по псевдобинарным кривым целиком определяется знаком разности парциальных молярных теплот испарения. Поэтому на основании (29) возможно записать

$$\left.\begin{aligned} \left[\frac{d \ln \frac{x_1''}{x_3''}}{dx_2'}\right]_{p, \alpha} &\gtrless 0, \text{ если } L_1 \gtrless L_3, \\ \left[\frac{d \ln \frac{x_1''}{x_3''}}{dx_2'}\right]_{p, \alpha} &\approx 0, \text{ если } L_1 \approx L_3. \end{aligned}\right\} \tag{30}$$

Соотношения (30) являются математической записью следующих правил:

1) если в бинарном растворителе при изобарических условиях растворять нелетучий компонент, то пар псевдобинарных систем будет обо-

гащаться тем компонентом растворителя, парциальная молярная теплота испарения которого больше;

2) если парциальные молярные теплоты испарения компонентов, для которых осуществляется условие термодинамического упрощения, примерно одинаковы, то состав пара псевдобинарных систем практически не будет зависеть от состава тройного раствора и будет равен составу пара бинарного растворителя. Так как согласно (27) в этом случае ($x_2'' = 0$) температура и молярная доля 2-го компонента в растворе изменяются симбатно, то справедливо:

$$\left[\frac{d\ln \dfrac{x_1''}{x_3''}}{dT}\right]_{p,\alpha} \gtreqless 0, \text{ если } L_1 \gtreqless L_3, \qquad \left[\frac{d\ln \dfrac{x_1''}{x_3''}}{dT}\right]_{p,\alpha} \approx 0, \text{ если } L_1 \approx L_3. \tag{31}$$

Если бинарным растворителем является двойной азеотроп M_{22}, то для данного частного случая сформулированные правила принимают следующий вид:

Если в бинарном азеотропе при изобарических условиях растворять нелетучий компонент, то пар псевдоэкстремальной системы будет богаче по сравнению с бинарным азеотропом тем компонентом, парциальная молярная теплота испарения которого больше; пар псевдоэкстремальной системы будет иметь примерно такой же состав, что и бинарный азеотроп, если парциальные молярные теплоты испарения компонентов приблизительно одинаковы.

Рассмотрим теперь случай, когда все три компонента содержатся в паре.

На основании (28) можно сделать вывод, что характер влияния концентрации 2-го компонента в растворе на состав пара псевдобинарной системы в данном случае будет зависеть от распределения этого компонента между раствором и паром. Температура кипения и молярная доля растворяемого вещества в растворе (x_2') будут изменяться симбатно, если концентрация растворенного вещества в растворе больше, чем в паре, т. е.

$$\left(\frac{dT}{dx_2'}\right)_{p,\alpha} > 0, \quad \text{если} \quad x_2'' < x_2'. \tag{32}$$

В частности, (32) будет справедливо, когда тройной раствор имеет максимум температуры кипения. Температура и молярная доля растворяемого вещества в растворе (x_2') будут изменяться в противоположных направлениях, если концентрация растворенного вещества в паре больше, чем в растворе, т. е.

$$\left(\frac{dT}{dx_2'}\right)_{p,\alpha} < 0, \text{ если } x_2'' > x_2'. \tag{33}$$

В частности, (33) справедливо, когда имеется тройной азеотроп с минимумом температуры кипения. Тогда, если справедливо (32), согласно (28) будет иметь место

$$\left[\frac{d\ln \dfrac{x_1''}{x_3''}}{dx_2'}\right]_{p,\alpha} \gtreqless 0, \text{ если } L_1 \gtreqless L_3, \qquad \left[\frac{d\ln \dfrac{x_1''}{x_3''}}{dx_2'}\right]_{p,\alpha} \approx 0, \text{ если } L_1 \approx L_3. \tag{34}$$

На основании (34) можно сформулировать следующее правило:

Если при заданном давлении концентрация растворенного вещества в паре меньше, чем в растворе, то при увеличении концентрации растворенного вещества пар псевдобинарной системы будет относительно обогащаться тем компонентом двойного растворителя, парциальная молярная теплота испарения которого больше.

Если же справедливо (33), то тогда согласно (28) будет справедливо

$$\left.\begin{aligned} \left[\frac{d\ln \frac{x_1''}{x_3''}}{dx_2'}\right]_{p,\alpha} &\gtrless 0, \text{ если } L_1 \gtrless L_3, \\ \left[\frac{d\ln \frac{x_1''}{x_3''}}{dx_2'}\right]_{p,\alpha} &\approx 0, \text{ если } L_1 \approx L_2. \end{aligned}\right\} \qquad (35)$$

Из (35) вытекает следующее правило:

Если при заданном давлении концентрация растворенного вещества в паре больше, чем в растворе, то при увеличении концентрации растворенного вещества пар псевдобинарной системы будет относительно обогащаться тем компонентом бинарного растворителя, парциальная молярная теплота испарения которого меньше.

Если (34) и (35) приложить к тому случаю, когда бинарным растворителем является нераздельно кипящая смесь, то изложенные правила можно сформулировать следующим образом:

Если при заданном давлении концентрация растворенного вещества в паре меньше, чем в растворе (например, случай тройного азеотропа с максимумом температуры кипения), то при увеличении концентрации растворенного вещества пар псевдоэкстремальной системы будет богаче, по сравнению с бинарным азеотропом, тем компонентом, парциальная, молярная теплота испарения которого больше; если же при заданном давлении концентрация растворенного вещества в паре больше, чем в растворе (например, случай тройного азеотропа с минимумом температуры кипения), то при увеличении концентрации растворенного вещества пар псевдоэкстремальной системы по сравнению с бинарным азеотропом будет богаче тем компонентом, парциальная молярная теплота которого меньше.

Сформулированные правила позволяют сказать, по какую сторону от секущих треугольника, проведенных из точек бинарных азеотропов в противолежащие вершины, проходят кривые состава пара псевдоэкстремальных систем.

Так как на этих кривых лежит точка тройного азеотропа, если последний возможен, то сформулированные правила позволяют предсказать расположение точки тройного азеотропа относительно указанных секущих. Следовательно, для состава тройного азеотропа справедливо следующее правило:

Если при заданном давлении тройной азеотроп имеет минимум (максимум) температуры кипения, то по сравнению с бинарными азеотропами, содержащими те же компоненты, что и тройная система, тройной азеотроп будет относительно богаче теми компонентами, парциальные молярные теплоты испарения которых меньше (больше).

Необходимо, однако, отметить, что это правило, позволяющее предсказывать направление отклонения действительного состава тройного азеотропа от вычисленного по правилу секущих, нельзя применять в том случае, когда при переходе от бинарных азеотропов к тройному происходит перемена знаков разностей $(L_1 - L_3)$ и $(L_2 - L_3)$.

Однако, повидимому, в этом случае правило секущих будет выполняться весьма точно, и необходимость в предвидении направления отклонения от него в данном случае сама собой отпадает.

Выводы

1. Выведено дифференциальное соотношение, устанавливающее связь между составом пара, давлением и температурой, когда состав раствора изменяется в соответствии с условиями термодинамического упрощения.

2. Выведены приближенные формулы, устанавливающие связь между составами двойных и тройного азеотропов, имеющих общие компоненты, при изотермических и изобарических условиях.

3. Выведено правило секущих, позволяющее приближенно вычислять составы термодинамически возможных двойных и многокомпонентных азеотропов по составам двойных азеотропов, имеющих общие компоненты с азеотропами, для которых вычисляется состав.

4. Вычислены составы некоторых термодинамически возможных многокомпонентных азеотропов.

5. Рассмотрены условия применимости правила секущих, а также направления возможных отступлений от него.

Ленинградский государственный университет им. А. А. Жданова

Поступила 14. I. 1953

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Сторонкин, Журн. физ. химии, 15, 5, 1941.
2. А. В. Сторонкин, Журн. физ. химии, 15, 68, 1941.
3. А. В. Сторонкин, Об условиях термодинамического равновесия многокомпонентных систем, Изд-во ЛГУ, 1948.
4. М. П. Сусарев, Проявление законов Коновалова в системе H_2O — HCl — H_2SO_4 и связь между составами азеотропов многомкопонентных систем, Диссертация, ЛГУ, 1951.
5. А. В. Сторонкин, Журн. физ. химии, 27, 617, 1953.
6. Л. Хорсли, Таблица азеотропных смесей, 1951.

МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА И ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА НА РТУТНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

В. С. Багоцкий и И. Е. Яблокова

Несмотря на большое число исследований, механизм реакции катодного восстановления кислорода на различных электродах (в том числе и на ртутном) нельзя считать окончательно установленным.

Еще в прошлом столетии, когда восстановление кислорода исследовалось в связи с изучением кислородно-водородной цепи Грове, были высказаны предположения о том, что процесс катодного восстановления кислорода протекает в две стадии через промежуточное образование перекиси водорода [1]. Гейровским [2] была получена поляризационная кривая восстановления кислорода на ртутном капельном электроде, состоящая из двух волн одинаковой высоты, из которых первая волна соответствует процессу восстановления кислорода до перекиси водорода и вторая — восстановлению перекиси водорода до воды. Этим же автором была предложена схема механизма процесса восстановления кислорода. Впоследствии многими как советскими, так и зарубежными исследователями был предложен ряд отличающихся друг от друга механизмов для реакций восстановления кислорода и перекиси водорода. Часть из них мало вероятна либо по энергетическим, либо по кинетическим соображениям; другие же механизмы более вероятны, как, например, схема, согласно которой первая стадия процесса восстановления кислорода заключается в образовании молекулярного иона кислорода $O_2 + e \rightarrow O_2^-$. Такой схемы для процесса восстановления кислорода на серебряном электроде в кислых растворах придерживается, в частности, А. И. Красильщиков [3]. В работе З. А. Иофа, Я. Б. Шимшелевича и Е. П. Андреевой [4] было показано, что реакция восстановления кислорода в кислых и в щелочных растворах протекает по первому порядку, что также соответствует упомянутой схеме. Многочисленные исследования реакции восстановления кислорода на различных металлах в связи с изучением коррозионных процессов были выполнены Н. Д. Томашевым [5].

В упомянутых, а также и в других работах было отмечено, что кинетика реакции восстановления кислорода в кислых растворах отличается от кинетики восстановления в щелочных растворах. Причина такого различия, а также картина перехода от одного механизма реакции к другому при изменении pH раствора оставались невыясненными.

Настоящая работа была предпринята для подробного изучения кинетики реакции катодного восстановления кислорода на ртутном электроде в различных средах с целью установления общих представлений, объясняющих кинетические закономерности как в кислых, так и в щелочных растворах.

В более ранней работе одним из нас было показано [6], что в щелочных растворах восстановление кислорода на ртутном электроде протекает в условиях, близких к обратимым. В другой работе [7] нами было доказано, что в щелочных растворах на ртутном электроде устанавливается равновесие между кислородом и перекисью водорода*. Эти явления были положены в основу теоретических представлений, развитых в настоящей статье.

Кроме того, в настоящей работе изучалась вторая стадия реакции восстановления кислорода — реакция восстановления перекиси водорода до воды, о механизме протекания которой в литературе имеются лишь немногочисленные сведения.

Изучение кинетических закономерностей обеих стадий восстановления кислорода проводилось методом снятия поляризационных кривых ртутного капельного электрода в растворах различного состава, по методике, описанной ранее [8]. При измерениях поддерживалось постоянное значение давления ртути в капилляре. Чувствительность шунтированного зеркального гальванометра составляла $0{,}45 \cdot 10^{-7}$ А/мм. Электродами сравнения служили, в зависимости от состава раствора, либо нормальный каломельный электрод, либо ртутно-окисные электроды. Величины диффузионных потенциалов, возникавших в измерительной цепи, вычислялись по принятым уравнениям и учитывались при дальнейших расчетах. Все значения потенциалов, приведенные в настоящей статье, отнесены к нормальному водородному электроду. Ртуть на дне измерительной ячейки, служившая анодом, во избежание анодного растворения подвергалась допол-

* В эту статью вкралась опечатка: Значение нормального окислительно-восстановительного потенциала системы O_2/H_2O_2 в щелочных растворах равно $-0{,}045 \pm 0{,}002$ V (н. в. э.), а не $0{,}45 \pm 0{,}002$ V (стр. 600, последняя строчка).

нительной катодной поляризации при помощи вспомогательного платинового электрода. Измерения проводились в термостате при температуре 25°C.

Все реактивы, применявшиеся для приготовления растворов, а также газы, в атмосфере которых проводились измерения, подвергались по возможности тщательной очистке путем перекристаллизации, прокаливания, перегонки, пропускания через специальные очистители и т. д. Раствор едкого кали получался путем разложения водой приготовленной электролитическим путем амальгамы калия. Варьировалась концентрация веществ, как принимающих непосредственное участие в реакции (O_2, H_2O_2, H^+), так и не принимающих участия (поверхностно-активные анионы). Поляризационные измерения проводились в растворах кислых (серная кислота), нейтральных (фосфатные буферные растворы) и щелочных (едкое кали). Общая концентрация в растворах доводилась до значения 1 экв/л путем добавления нейтральной соли (Na_2SO_4 или KCl). Значения pH растворов менялись от 0 до 13,6. Активность водородных ионов в слабокислых, нейтральных и слабощелочных растворах определялась при помощи водородного электрода, а в сильнокислых и щелочных растворах — по таблицам, исходя из концентрации кислоты или щелочи, определяемой титрованием.

Основные кинетические закономерности

Как видно из рис. 1, поляризационные кривые восстановления кислорода как в кислых (*а*), так и в щелочных растворах (*б*) состоят из двух

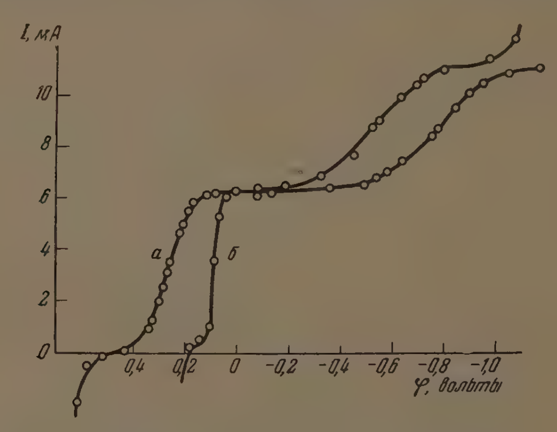


Рис. 1. Поляризационные кривые восстановления кислорода и перекиси водорода на капельном ртутном электроде. *а* — в растворе pH = 1,67; *б* — в растворе pH = 12,5

волн примерно одинаковой высоты. Первая волна, соответствующая процессу восстановления кислорода до перекиси водорода, отличается в кислых и в щелочных растворах как величиной потенциала полуволны $\varphi_{1/2}$, так и значением коэффициента $b\left(\equiv\frac{2{,}3RT}{\alpha F}\right)$ в уравнении полярографической волны $\varphi = \varphi_{1/2} + b\lg\frac{i_d - i}{i}$*. Так, в сильнокислых растворах (pH = =0—2) $b = 0{,}105$—$0{,}115$ V; в слабокислых и нейтральных растворах (pH = = 3—9) $b = 0{,}083$ V, а в щелочных растворах (pH > 9,5) $b = 0{,}029$—$0{,}030$ V. Такое изменение полярографического наклона указывает на изменение кинетических закономерностей и механизма реакции при переходе от кислых растворов к щелочным. При малых значениях плотности

* Это уравнение не применимо для необратимых электрохимических процессов [9]. Однако поскольку вносимая ошибка практически влияет только на величину константы скорости реакции, мы в данной работе для упрощения вида конечных уравнений не будем пользоваться более точными выражениями.

тока ($i \ll i_d$) уравнение полярографической волны переходит в обычное полулогарифмическое уравнение $\varphi = a \pm b \lg i$, справедливое для многих необратимых электрохимических реакций; полярографический коэффициент b при этом совпадает с коэффициентом b в полулогарифмическом уравнении, который, таким образом, в кислых и щелочных растворах принимает различные значения.

Потенциал полуволны реакции восстановления кислорода сохраняет постоянное значение в интервале pH от 3 до 8, равное 0,24—0,25 V. В щелочных растворах проявляется отчетливая зависимость потенциала полуволны этой реакции от pH раствора, а именно: в интервале pH от 9 до 12 $\left(\frac{\partial \varphi_{1/2}}{\partial \mathrm{pH}}\right) = 0{,}055$—$0{,}058$ V а в интервале pH от 12 до 13,6 величина этого коэффициента составляет примерно 0,025—0,030 V (рис. 2).

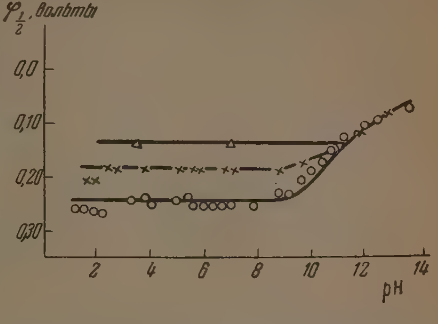


Рис. 2. Зависимость потенциала полуволны реакции восстановления кислорода от pH раствора. ○ — буферные растворы в отсутствии поверхностно-активных ионов; × — растворы, содержащие 0,9 экв./л ионов Cl^-; △ — растворы, содержащие 0,45 экв./л ионов Br^-. Сплошные линии рассчитаны теоретически по уравнениям (21) и (23)

Изменение парциального давления кислорода, при прочих равных условиях, не приводит к сдвигу потенциала полуволны кислорода (рис. 3). Поскольку в точке полуволны ток — половина предельного тока — пропорционален концентрации реагирующего компонента, то постоянство точки полуволны

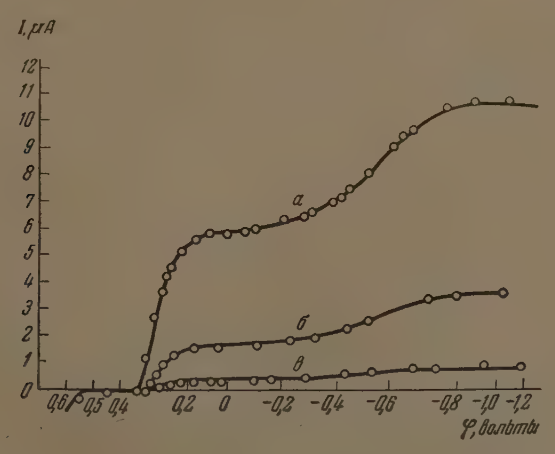


Рис. 3. Поляризационные кривые восстановления кислорода и перекиси водорода при различных значениях парциального давления кислорода (при pH ~ 6). *а* — $p_{O_2} = 1$ ат; *б* — $p_{O_2} = 0{,}3$ ат; *в* — $p_{O_2} = 0{,}08$ ат

может быть истолковано как доказательство протекания электрохимической реакции по законам первого порядка: пропорциональность скорости (тока) концентрации при прочих равных условиях (потенциал).

В щелочных растворах со значением pH > 10, содержащих перекись водорода, при анодной поляризации также наблюдается волна, которая обусловлена процессом окисления перекиси водорода до кислорода. В растворах со значением pH < 10 анодная волна сдвигается в область более положительных потенциалов и искажается процессом растворения ртути. Анодные кривые окисления перекиси получаются как в присутствии кислорода, так и в атмосфере инертного газа (водорода), в которой, естественно, катодная волна восстановления кислорода отсутствует. В первом случае анодная и катодная волны сливаются в одну единственную полярографическую волну (рис. 4).

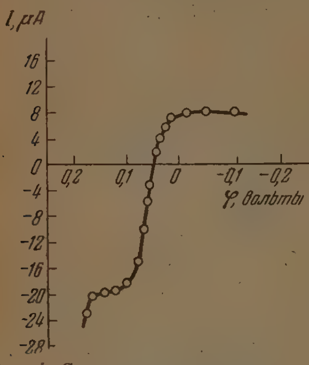


Рис. 4. Смешанная поляризационная кривая восстановления кислорода и окисления перекиси водорода в растворе 0,18 экв./л KOH, содержащем $7{,}23 \cdot 10^{-3}$ экв./л H_2O_2

Все описанные опытные закономерности могут быть количественно обоснованы при помощи одного единственного допущения о том, что как в реакции восстановления кислорода до перекиси водорода, так и в обратной реакции анодного окисления перекиси водорода до кислорода замедленной является одна и та же стадия, а именно стадия

$$O_2 + e \rightarrow O_2^- \qquad \text{(I)}$$

в случае реакции восстановления или обратная стадия

$$O_2^- \rightarrow O_2 + e \qquad \text{(II)}$$

в случае реакции окисления. Остальные стадии превращения молекулярного иона O_2^- в молекулу перекиси водорода, или обратно, протекают быстро и могут считаться обратимыми (равновесными) даже при прохождении электрического тока через электрод:

в кислых растворах

$$\begin{aligned} O_2^- + H^+ &\rightleftarrows HO_2, \\ HO_2 + e &\rightleftarrows HO_2^-, \\ HO_2^- + H^+ &\rightleftarrows H_2O_2; \end{aligned} \qquad \text{(III)}$$

в щелочных растворах

$$\begin{aligned} O_2^- + H_2O &\rightleftarrows HO_2 + OH^-, \\ HO_2 + e &\rightleftarrows HO_2^-, \\ (HO_2^- + H_2O &\rightleftarrows H_2O_2 + OH^-). \end{aligned} \qquad \text{(IV)}$$

Следует отметить, что согласно указанному допущению в число обратимых реакций входит и реакция электролитической диссоциации перекиси водорода. В ряде полярографических работ, появившихся за последнее десятилетие [10], подобные реакции трактуются иногда как замедленные, т. е. необратимые.

Исходя из указанного предположения, можно вывести кинетические уравнения восстановления кислорода и окисления перекиси водорода. Согласно теории замедленного разряда скорость реакции восстановления кислорода, определяющаяся кинетикой стадии (I), выражается уравнением

$$\overleftarrow{i} = k_1 p_{O_2} e^{-\alpha F(\varphi - \psi_1)/RT}, \qquad (1)$$

где p_{O_2} — парциальное давление кислорода; ψ_1 — потенциал на расстоянии ионного радиуса от поверхности электрода; α и k_1 — постоянные $(0 < \alpha < 1)$.

Выражение для скорости обратной реакции, определяющейся стадией (II), имеет вид

$$\overleftarrow{i} = k_2' [O_2^-]_s e^{\beta' F (\varphi - \psi_1)/RT}, \tag{2}$$

где β' и k_2' — постоянные $(0 < \beta' < 1)$.

Концентрация молекулярных ионов O_2 в растворе определяется равновесиями (III) или (IV), из которых вытекает, что

$$[O_2^-] = k_3 \frac{[H_2O_2]}{[H^+]^2} e^{\varphi F/RT}, \tag{3}$$

или, если заменить концентрацию недиссоциированных молекул H_2O_2 общей (аналитической) концентрацией перекиси водорода $c_{H_2O_2}$ согласно соотношению $[H_2O_2] = \frac{H^+ c_{H_2O_2}}{[H^+] + K}$ (K — константа диссоциации перекиси водорода; $K = 2{,}24 \cdot 10^{-12}$ [11])

$$[O_2^-] = \frac{k_3 c_{H_2O_2}}{[H^+]\{[H^+] + K\}} e^{\varphi F/RT}. \tag{4}$$

Вблизи поверхности электрода, вследствие влияния ψ_1-потенциала

$$[O_2^-]_s = \frac{k_3 c_{H_2O_2}}{[H^+]\{[H^+] + K\}} e^{\varphi F/RT} e^{\psi_1 F/RT}. \tag{5}$$

Подставляя (5) в (2), находим для скорости реакции окисления перекиси до кислорода выражение

$$\overleftarrow{i} = k_2 \frac{c_{H_2O_2}}{[H^+]\{[H^+] + K\}} e^{\beta F\varphi/RT} e^{(1-\beta')F\psi_1/RT}, \tag{6}$$

где $k_2 = k_2' k_3$ и $\beta = 1 + \beta'$.

В отсутствии поляризующего тока на поверхности электрода имеет место равновесие, при котором скорость восстановления кислорода равна скорости окисления перекиси водорода

$$\overrightarrow{i} = \overleftarrow{i}. \tag{7}$$

Подставляя в это уравнение выражения для скоростей реакций (1) и (6) и решая относительно потенциала φ, легко получить выражение для равновесного электродного потенциала

$$\varphi = \varphi_{равн} = \frac{RT}{(\alpha + \beta) F} \ln \frac{k_1}{k_2} + \frac{RT}{(\alpha + \beta) F} \ln \frac{p_{O_2} [H^+]\{[H^+] + K\}}{c_{H_2O_2}}. \tag{8}$$

Из сравнения этого выражения с термодинамическим уравнением для равновесного потенциала окислительно-восстановительной системы кислород / перекись водорода

$$\varphi_{равн} = \varphi^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{O_2} [H^+]\{[H^+] + K\}}{c_{H_2O_2}} \tag{9}$$

можно вывести два соотношения, связывающие постоянные коэффициенты в кинетических уравнениях для прямой и обратной реакций

$$\alpha + \beta = 2 \qquad (\text{или } \alpha + \beta' = 1) \tag{10}$$

и

$$\varphi^0 = \frac{RT}{2F} \ln \frac{k_1}{k_2} \tag{11}$$

или

$$\frac{k_1}{k_2} = e^{2F\varphi_0/RT} = 10^{0,713/0,029} \sim 4 \cdot 10^{24}$$

(нормальный окислительно-восстановительный потенциал системы кислород/перекись водорода в кислых растворах равен 0,713 V [7]).

Равновесие на поверхности электрода нарушается при пропускании электрического тока через него. Плотность поляризующего катодного тока определяется разностью

$$i = \vec{i} - \overleftarrow{i} \tag{12}$$

(в дальнейшем катодный ток будет условно принят за положительный, анодный — за отрицательный).

При катодной поляризации ртутного электрода в кислых растворах в присутствии кислорода скорость восстановления кислорода во много раз превосходит скорость анодного окисления перекиси водорода, и плотность катодного тока i практически совпадает с величиной $\vec{i}$. По мере повышения значения pH раствора скорость реакции восстановления кислорода, в замедленной стадии которой ионы водорода не участвуют, согласно уравнению (1) не меняется, в то время как скорость обратной реакции окисления перекиси водорода согласно уравнению (5) резко возрастает и в щелочных растворах может стать сравнимой со скоростью прямой реакции. В последнем случае внешний электрический ток оказывается очень незначительным по сравнению с токами прямой и обратной реакции; в этих условиях поляризация электрода уже не нарушает общего окислительно-восстановительного равновесия, т. е. при прохождении тока электрод остается в равновесном или обратимом состоянии. Сдвиг потенциала электрода обуславливается при этом не задержкой одной из стадий электрохимической реакции, а лишь концентрационной поляризацией, т. е. замедленностью диффузии реагирующих веществ к поверхности электроде или продуктов реакции от поверхности в глубь раствора. Таким образом, при протекании реакции восстановления кислорода в кислой среде имеет место электрохимическая поляризация, а в щелочной среде — концентрационная поляризация.

При наличии концентрационной поляризации поверхностные концентрации кислорода и перекиси водорода выражаются соотношениями

$$[O_2]_s = \frac{1}{\varkappa_1} (i_{d_1} - i) \tag{13}$$

или

$$(p_{O_2})_s = \frac{1}{\gamma \varkappa_1} (i_{d_1} - i) = \frac{1}{\varkappa_1'} (i_{d_1} - i)$$

и

$$[H_2O_2]_s = \frac{1}{\varkappa_2} (-i_{d_2} + i), \tag{14}$$

где i_{d_1} и $(-i_{d_2})$ — предельные токи диффузии кислорода (катодный процесс) и перекиси водорода (анодный процесс), $\varkappa_1$ ($\varkappa_1'$) и $\varkappa_2$ — константы диф-

фузионного тока кислорода и перекиси водорода ($\varkappa_1' \equiv \gamma\varkappa_1$), γ — растворимость кислорода в исследуемом растворе (в слабых растворах $\gamma \sim 1{,}2 \cdot 10^{-3}$ [12]).

Таким образом

$$\vec{i} = \frac{k_1}{\varkappa_1'} (i_{d_1} - i)\, e^{-\alpha F\varphi/RT} \tag{15}$$

и

$$\overleftarrow{i} = \frac{k_2}{\varkappa_2'} \frac{-i_{d_2} + i}{[\mathrm{H}^+]\{[\mathrm{H}^+] + K\}}\, e^{\beta F\varphi/RT}. \tag{16}$$

Выражение для плотности катодного тока принимает вид

$$i = \vec{i} - \overleftarrow{i} = \frac{k_1}{\varkappa_1'} (i_{d_1} - i)\, e^{-\alpha F\varphi/RT} - \frac{k_2}{\varkappa_2} \frac{-i_{d_2} + i}{[\mathrm{H}^+]\{[\mathrm{H}^+] + K\}}\, e^{\beta F\varphi/RT}. \tag{17}$$

Разрешая уравнение (17) относительно i, находим

$$i = \frac{\dfrac{k_1}{\varkappa_1'} i_{d_1} e^{-\alpha F\varphi/RT} - \dfrac{k_2}{\varkappa_2} \dfrac{i_{d_2}}{[\mathrm{H}^+]\{[\mathrm{H}^+] + K\}}\, e^{\beta F\varphi/RT}}{1 + \dfrac{k_1}{\varkappa_1'} e^{-\alpha F\varphi/RT} + \dfrac{k_2}{\varkappa_2} \dfrac{i_{d_2}}{[\mathrm{H}^+]\{[\mathrm{H}^+] + K\}}\, e^{\beta F\varphi/RT}}. \tag{18}$$

Уравнение (18) является основным кинетическим уравнением реакции восстановления кислорода до перекиси водорода и обратной реакции окисления перекиси водорода. Как будет видно из дальнейшего, это уравнение описывает кинетику протекания этих реакций во всем интервале потенциалов электрода и значений pH раствора; оно позволяет, в частности, определить условия протекания реакций по электрохимическому механизму или по диффузионному механизму, а также условия перехода одного механизма в другой.

Общему уравнению (18) легко придать вид, удобный для анализа результатов полярографических измерений. Используя уравнение (11), выражение для потенциала полуволны необратимой электрохимической реакции восстановления кислорода

$$\varphi_{1/2} = \frac{RT}{\alpha F} \ln \frac{k_1}{\varkappa_1'}, \tag{19}$$

а также принимая, что коэффициенты диффузии молекул кислорода и перекиси водорода не очень отличаются, так что приближенно $\varkappa_1 \sim \varkappa_2$ или $\dfrac{\varkappa_1'}{\varkappa_2} \sim \gamma$, находим после умножения числителя и знаменателя дроби (18) на величину $\dfrac{\varkappa_1'}{k_1} e^{\alpha F\varphi/RT}$

$$i = \frac{i_{d_1} - i_{d_2} \dfrac{\gamma}{[\mathrm{H}^+]\{[\mathrm{H}^+] + K\}}\, e^{2F(\varphi - \varphi^0)/RT}}{1 + e^{\alpha F(\varphi - \varphi_{1/2})/RT} + \dfrac{\gamma}{[\mathrm{H}^+]\{[\mathrm{H}^+] + K\}}\, e^{2F(\varphi - \varphi^0)/RT}}. \tag{20}$$

В уравнение (20) входят только две эмпирические постоянные α и $\varphi_{1/2}$; обе эти постоянные могут быть легко определены из одной единственной полярографической кривой, снятой в одном каком-либо кислом растворе. Остальные константы в уравнении (20) (нормальный окислительно-восстановительный потенциал, константа диссоциации перекиси водорода, растворимость кислорода) определяются независимыми путями.

В случае, когда в растворе отсутствует заранее добавленная перекись водорода, т. е. когда $i_{d_2} = 0$, уравнение принимает вид

$$i = \frac{i_{d_1}}{1 + e^{\alpha F(\varphi - \varphi_{1/2})/RT} + \frac{\gamma}{[H^+]\{[H^+] + K\}} e^{2F(\varphi - \varphi^0)/RT}}. \tag{21}$$

В зависимости от значения потенциала и pH раствора в знаменателе уравнения (21) превалируют различные члены. В кислых растворах при средних значениях потенциала преобладает второй член, и, как легко видно, уравнение (21) превращается в уравнение (1), характеризующее течение реакции в случае замедленности электрохимической стадии реакции. По мере уменьшения концентрации водородных ионов в растворе удельный вес третьего члена возрастает, и, наконец, в щелочных растворах он становится преобладающим. В этом случае уравнение превращается в обычное уравнение обратимой полярографической волны, характеризующее течение реакции в случае замедленности диффузионных процессов, т. е. в случае концентрационной поляризации.

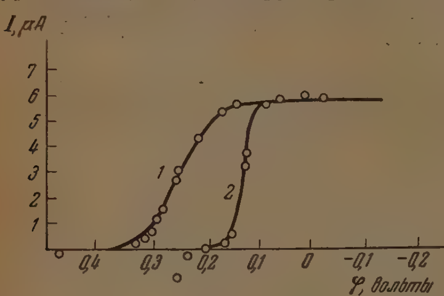


Рис. 5. Поляризационные кривые восстановления кислорода: *1* — в растворе pH = = 3,31; *2* — в растворе pH = 11,3. Кружки — опытные данные, сплошные кривые — рассчитаны по уравнению (21)

Критерием перехода механизма реакции из области кинетической в область диффузионную может служить неравенство

$$[H^+]\{[H^+] + K\} \gtreqless \gamma e^{2F(\varphi_{1/2} - \varphi^0)/RT}. \tag{22}$$

Описанные теоретические представления достаточно хорошо (с точностью до 5 mV) согласуются с результатами измерений. Константы α и $\varphi_{1/2}$ уравнения (21) были рассчитаны из полярографической кривой, снятой в растворе со значением pH = 3,31 (рис. 5); значения этих постоянных оказались равными $\alpha = 0,70$ и $\varphi_{1/2} = 0,245$ V относительно нормального водородного электрода. При помощи этих значений постоянных α и $\varphi_{1/2}$ были рассчитаны полярографические кривые в разных других кислых и щелочных растворах. Как видно из примеров, приведенных на рис. 5, на котором рассчитанные кривые изображены сплошными линиями, а опытные данные — кружками, уравнение (20) совершенно правильно предсказывает и качественно и количественно характер изменения формы полярографической кривой при переходе к щелочным растворам.

На рис. 2 сплошной кривой представлена вычисленная зависимость потенциала полуволны от pH раствора; кружками представлены опытные данные. И в этом случае результат расчета, базировавшегося на координатах одной единственной точки при pH = 3,31, полностью согласуются с опытными данными. Опытные точки передают даже такую особенность теоретической кривой зависимости $\varphi_{1/2}$ от pH, как изменение ее наклона вблизи значения pH = pK = 12, которое объясняется диссоциацией перекиси водорода в более щелочных растворах (вследствие чего равновесный потенциал в более щелочных растворах меняется не на 0,058, а на 0,029 V при десятикратном изменении концентрации водородных или гидроксильных ионов). В соответствии с предсказанием теории [уравнение (22)], переход из кинетической области,— в которой $\varphi_{1/2}$ не зависит от pH,— в диффузионную наступает при значении pH, близком к 8,5.

Действие поверхностно-активных анионов

Во всех описанных выше измерениях в растворах постоянной концентрации, не содержащих поверхностно-активных ионов, величина ψ_1-потенциала сохраняла в первом приближении постоянное значение, и изменение этой величины могло, в первом приближении, быть не учтено.

В присутствии поверхностно-активных ионов хлора и брома потенциал восстановления кислорода в кислых и нейтральных растворах имеет более отрицательное значение, чем в растворах сульфатов. Сдвиг потенциала полуволны в отрицательную сторону составляет 0,075 V в растворе, содержащем 0,9 экв/л ионов хлора, и 0,150 V в растворе, содержащем 0,45 экв/л ионов брома. В щелочных растворах никакого эффекта от прибавления ионов хлора или иода не наблюдается.

Эти явления полностью объясняются влиянием изменения ψ_1-потенциала, который вследствие специфической адсорбции анионов приобретает более отрицательное значение. Как видно из уравнения для потенциала восстановления кислорода в кислых растворах, которое может быть получено из уравнения (1)

$$\varphi = \frac{RT}{\alpha F}\ln k_1 + \psi_1 + \frac{RT}{\alpha F}\ln p_{O_2} - \frac{RT}{\alpha F}\ln i, \qquad (23)$$

изменение ψ_1-потенциала вызывает при прочих равных условиях изменение потенциала восстановления в ту же сторону и на одинаковую величину.

Величины изменения ψ_1-потенциала при переходе от растворов сульфатов к растворам хлоридов или бромидов могут быть определены независимым путем, исходя из данных электрокапиллярных измерений. По данным [13], сдвиг точки нулевого заряда ртути (т. е. величина изменения ψ_1-потенциала) по сравнению с сульфатными растворами составляет для 1,0 N раствора KCl — 0,080 V, а для 0,1 N раствора KBr — 0,173 V. Следовательно, данные по изменению потенциала восстановления кислорода в кислых растворах, содержащих ионы хлора и брома, количественно согласуются со значениями изменения ψ_1-потенциала определенными независимыми путями. Таким образом, влияние поверхностно-активных ионов на кинетику реакции восстановления кислорода не требует для своего объяснения новых допущений, а, естественно, объясняется, исходя из общих положений теории замедленного разряда.

В щелочных растворах, в которых, согласно вышеизложенному, реакция восстановления кислорода протекает в обратимых условиях, адсорбция анионов и изменение величины ψ_1-потенциала не может сказаться на величину (равновесного) потенциала, т. е. одинаково сказывается как на прямой катодной реакции, так и на обратной анодной реакции. Отсутствие влияния адсорбции анионов на потенциал восстановления кислорода в щелочных растворах подтверждается опытными данными. Лишь при действии некоторых очень сильно адсорбирующихся анионов (например, CN) и в щелочных растворах наблюдается сдвиг потенциала восстановления в отрицательную сторону [14]. В последнем случае сдвиг обусловлен таким сильным торможением катодной реакции при адсорбции анионов, что обратимость реакции даже в щелочных растворах нарушается.

Интересно отметить, что в случае восстановления кислорода мы имеем дело с одним пока еще из немногочисленных примеров, в которых удалось доказать влияние ψ_1-потенциала на реакцию восстановления незаряженной частицы. В этом случае ψ_1-потенциал не влияет на поверхностную концентрацию реагирующих веществ, а только на величину энергии активации электрохимической реакции. Наблюдаемый эффект является, таким образом, еще одним доказательством существования такого влияния на энергию активации.

Катодное восстановление перекиси водорода

Изучение кинетики реакции восстановления перекиси водорода проводилось одновременно с изучением реакции восстановления кислорода (по второй волне на полярографических кривых). Кроме того, проводились измерения в растворах, в которые перекись водорода добавлялась извне.

Полярографический наклон волн восстановления перекиси водорода отличается более высоким значением, чем наклон кислородных кривых (0,24—0,26 V); значение полярографического наклона для перекиси водорода одинаково в кислых и в щелочных растворах (см. кривые на рис. 1).

Потенциал полуволны реакции восстановления перекиси водорода сохраняет постоянное значение, равное —0,54 ÷ — 0,56 V в интервале pH от 3 до 11; в более щелочных растворах потенциал полуволны сдвигается на 0,24 ÷ 0,25 V в отрицательную сторону при увеличении pH на единицу (рис. 6).

Потенциалы полуволн восстановления перекиси, при прочих равных условиях, не зависят от концентрации ее в растворе (рис. 3), что, как и в случае восстановления кислорода, указывает на первый порядок этой реакции.

Введение в раствор поверхностно-активных анионов хлора и брома не влияет на потенциалы восстановления перекиси водорода; это связано, очевидно, с тем обстоятельством, что при тех отрицательных потенциалах, при которых перекись водорода восстанавливается, ионы хлора и брома на поверхности электрода не адсорбируются.

Все кинетические закономерности реакции восстановления перекиси водорода могут быть легко обоснованы, если исходить из предположения, что, независимо от величины pH раствора, восстановлению подвергаются только недиссоциированные молекулы перекиси водорода. В растворах, в которых значение $pH < 11$, это очевидно, так как преобладающее количество перекиси находится в растворе в недиссоциированном состоянии. В более щелочных растворах, в которых перекись водорода диссоциирует на ионы, восстановление оставшихся недиссоциированных молекул протекает легче, чем восстановление анионов перекиси водорода, так как последние отталкиваются электростатистическими силами от сильно отрицательно заряженной поверхности электрода.

Замедленной стадией процесса восстановления перекиси водорода является стадия присоединения электрона к молекуле перекиси, сопровождающаяся, вероятно, одновременным расщеплением ее на ион и радикал гидроксила*

$$H_2O_2 + e \rightarrow HO + OH^-. \qquad (V)$$

Согласно теории замедленного разряда скорость реакции восстановления водорода, при этом предположении, может быть представлена уравнением

$$i = k\,[H_2O_2]\,e^{-\alpha F(\varphi-\psi_1)/RT}. \qquad (24)$$

Так как эта реакция протекает в области потенциалов примерно на 2,2 V более отрицательной нормального равновесного потенциала системы перекись водорода / вода (равного 1,745 V), скорость обратной реакции

---

* Природа и судьба промежуточных продуктов реакции восстановления H_2O_2 на основании имеющихся экспериментальных данных не может быть еще точно установлена. Вероятность расщепления молекулы перекиси водорода в ходе присоединения электрода следует также и из низкого значения α для этой реакции, которое, возможно, обусловлено пологим характером потенциальной кривой диссоциации перекиси водорода.

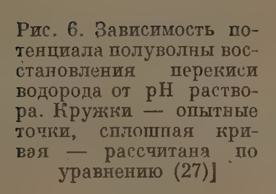
окисления воды до перекиси водорода является исчезающе малой и ее можно не учитывать.

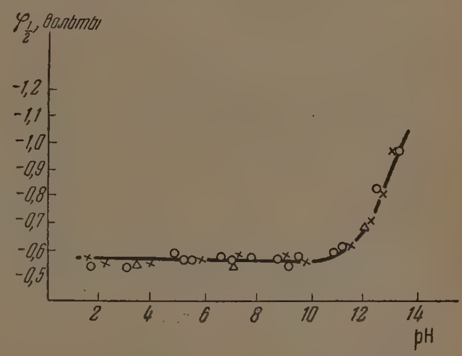
Заменяя концентрацию недиссоциированных молекул перекиси водорода общей концентрацией перекиси, аналогично тому, как это было сделано выше, уравнение (24) можно представить в следующем виде

$$i = k\frac{c_{H_2O_2}[H^+]}{[H^+]+K}e^{-\alpha F(\varphi-\psi_1)/RT} \tag{25}$$

или, решая относительно потенциала

$$\varphi = \frac{RT}{\alpha F}\ln k + \frac{RT}{\alpha F}\ln c_{H_2O_2} + \frac{RT}{\alpha F}\ln\frac{[H^+]}{[H^+]+K} + \psi_1 - \frac{RT}{\alpha F}\ln i. \tag{26}$$


Рис. 6. Зависимость потенциала полуволны восстановления перекиси водорода от pH раствора. Кружки — опытные точки, сплошная кривая — рассчитана по уравнению (27)]



Уравнение полярографической волны может быть легко выведено из (26), если учесть, что $(c_{H_2O_2})_s = \frac{1}{\varkappa}(i_d - i)$; таким образом

$$\varphi = \varphi_{1/2} + \frac{RT}{\alpha F}\ln\frac{i_d - i}{i}, \tag{27}$$

где

$$\varphi_{1/2} = \frac{RT}{\alpha F}\ln\frac{k}{\varkappa} + \psi_1 + \frac{RT}{\alpha F}\ln\frac{[H^+]}{[H^+]+K}.$$

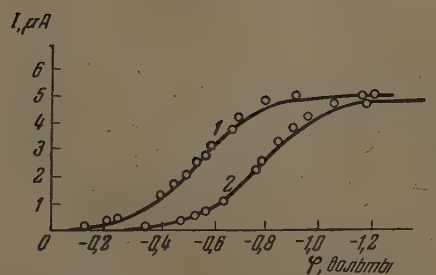


Рис. 7. Поляризационные кривые восстановления перекиси водорода: 1 — в растворе pH = 7,84; 2 — в растворе pH = 12,5. Кружки — опытные данные; сплошные кривые — рассчитаны по уравнению (27)

При значениях pH < 11 величина k много меньше концентрации ионов водорода $[H^+]$, и потенциал восстановления перекиси водорода не должен зависеть от pH раствора

$$\varphi_{1/2} = \frac{RT}{\alpha F}\ln\frac{k}{\varkappa} + \psi'. \tag{28}$$

В щелочных растворах, в которых $[H^+] < K$, потенциал восстановления перекиси водорода меняется линейно с pH раствора

$$\varphi_{1/2} = \frac{RT}{\alpha F} \ln \frac{k}{\varkappa} + \psi_1 - \frac{RT}{\alpha F} \ln K + \frac{RT}{\alpha F} \ln [H^+]. \quad (29)$$

При помощи уравнения (27) и поляризационных измерений в каком-либо одном растворе может быть теоретически рассчитан ход полярографических волн в любом другом растворе, с отличным составом и значением pH. На рис. 6 и 7 сплошными линиями изображены результаты расчетов по уравнению (27); кружками изображены данные опытов. Расхождение теоретических и опытных величин не превышает 0,01—0,015 V, т. е. лежит в пределах точности и воспроизводимости перекисных поляризационных кривых.

В заключение выражаем благодарность акад. А. Н. Фрумкину за ценные советы и обсуждение результатов данной работы.

Выводы

1. Исследована кинетика реакций восстановления кислорода и перекиси водорода на капельном ртутном электроде в растворах различного значения pH (от 0 до 13,6), как содержащих, так и не содержащих перекись водорода; изучалась реакция анодного окисления перекиси до кислорода.

2. Показано, что для реакции восстановления кислорода в кислых и в щелочных растворах наблюдаются различные кинетические закономерности. В кислых растворах потенциал восстановления (потенциал полуволны) не зависит от pH: наклон поляризационных кривых равен примерно 0,085 V. В щелочных растворах, при pH > 8,5, потенциал восстановления по мере увеличения pH сдвигается в отрицательную сторону, а наклон поляризационных кривых уменьшается до 0,030 V. Поверхностно-активные анионы Cl^- и Br^- в кислых растворах сдвигают потенциал полуволны в отрицательную сторону, не нарушая независимость от pH; в щелочных растворах эти анионы не оказывают никакого действия.

3. Развиты представления о едином механизме реакции восстановления кислорода, позволяющем количественно (с точностью до 5 mV) объяснить все опытные данные как в кислых, так и в щелочных растворах. Согласно этим представлениям при замедленности электрохимической стадии присоединения электрона к молекуле кислорода $O_2 + e \rightarrow O_2^-$ (лимитирующей в кислых средах общую скорость реакции) в щелочных средах должно иметь место увеличение скорости обратной реакции и тока обмена, т. е. приближение системы к состоянию обратимости. По этой причине в щелочных растворах общая скорость реакции лимитируется уже не замедленной стадией электродного процесса, а процессами диффузии (концентрационная поляризация).

4. Влияние поверхностно-активных анионов в кислых растворах полностью объясняется влиянием строения двойного слоя (ψ_1-потенциала) на величину энергии активации электрохимической стадии. В щелочных растворах, в равновесных условиях, строение двойного слоя на кинетику влиять не может.

5. Показано, что все кинетические явления, наблюдаемые при восстановлении перекиси водорода (постоянство потенциала полуволны в кислой области и сильная зависимость от pH в щелочной) могут быть объяснены предположением о том, что восстановлению подвергаются только молекулы, но не ионы перекиси водорода, причем замедленной является электрохимическая стадия присоединения электрона к молекуле перекиси водорода, сопровождающаяся, возможно, одновременным расщеплением этой молекулы.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
14. I. 1953

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Traube, Ber., 15, 2434, 1882; F. Haber, Zs. anorg. Chem., **51**, 356, 1906.
2. Я. Гейровский, Полярографический метод, ОНТИ, 1937.
3. А. И. Красильщиков, Журн. физ. химии, **23**, 332, 1949.
4. З. А. Иофа, Я. Б. Шимшелевич и Е. П. Андреева, Журн. физ. химии, **23**, 828, 1949.
5. Н. Д. Томашев, Коррозия металлов с кислородной деполяризацией, Изд-во АН СССР, 1947.
6. В. С. Багоцкий и Д. Л. Мотов, ДАН, **71**, 501, 1949.
7. И. Е. Яблокова и В. С. Багоцкий, ДАН, 85, 599, 1952.
8. З. А. Иофа и А. Н. Колычев, Журн. физ. химии, **14**, 58, 1940.
9. В. С. Багоцкий, Журн. физ. химии, **22**, 1466, 1948.
10. R. Brdička a. K. Wiesner, Coll. trav. chim., **12**, 138, 1947.
11. M. Evans, N. Uri, Trans. Farad. Soc., **45**, 230, 1949.
12. Intern. Crit. Tables, т. 3, стр. 272.
13. З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Е. Кучинский и Ф. Чистяков, Журн. физ. химии, **13**, 1165, 1939.
14. И. А. Багоцкая, Журн., физ. химии, **26**, 659, 1952.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

II. АНИЗОТРОПИЯ ТЕПЛОВОГО РАСШИРЕНИЯ В АНТРАЦЕНЕ

В. М. Кожин и А. И. Китайгородский

Сравнение элементарных ячеек нафталина и антрацена, измеренных при комнатной температуре, показывает на чрезвычайную близость параметров a, b и угла β и отличие в параметре c соответственно на длину диа-

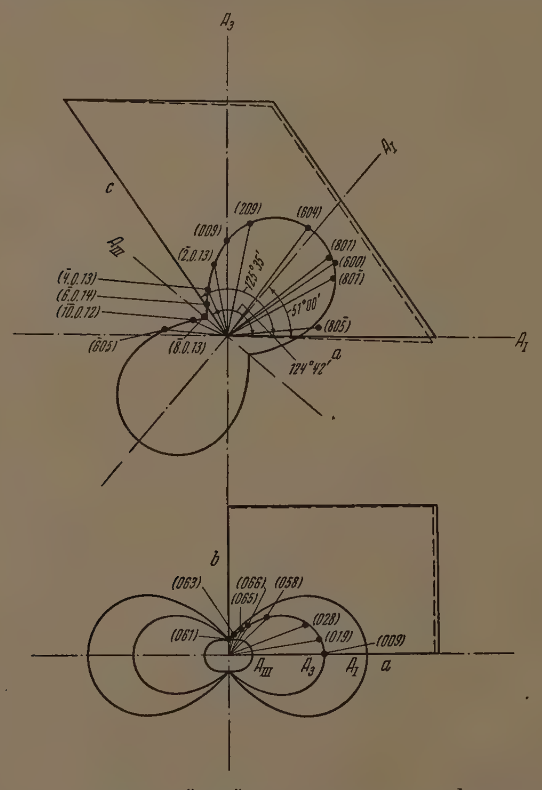


Рис. 1. Вид элементарной ячейки в плоскостях ac и ab для температур $+20$°С (сплошные линии) и -195°С (пунктирные линии). Кривыми изображены фигуры расширения в различных плоскостях сечения. Направления A параллельны оси a кристалла, A_3 перпендикулярны плоскости ab. A_I, A_{II}, A_{III} — главные оси фигуры теплового расширения. Точками показаны значения, полученные из непосредственных измерений для различных отражений с индексами $h0l$ и $0kl$

метра одного бензольного кольца. Поэтому было интересно получить данные о коэффициентах расширения в антрацене и сравнить их с данными, полученными нами для нафталина [1].

Так как при работе с антраценом использовалась такая же методика получения рентгенограмм (как при низкой, так и при комнатной температуре) и нахождения оптимальных значений коэффициентов расширения методом наименьших квадратов, описанная нами ранее [1], то в настоящей статье мы приводим только экспериментальные данные.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения коэффициентов расширения производились на монокристаллах антрацена, полученных из расплава. Соответственно ориентиро-

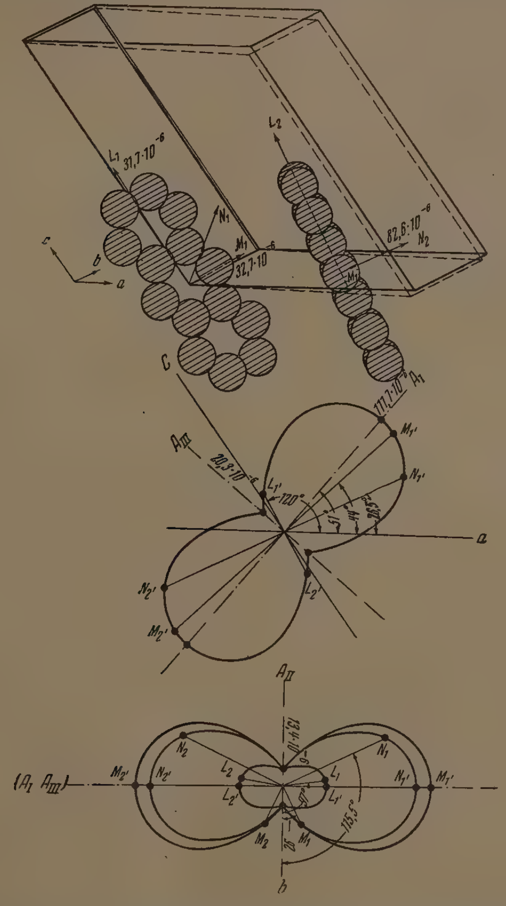


Рис. 2. Вид элементарной ячейки и двух молекул антрацена. Цифрами показаны значения коэффициентов расширения по осям L, M и N молекулы. Ниже даны фигуры расширения. На первой фигуре изображены проекции осей молекулы на плоскость ac. Внизу изображены несколько сечений фигуры расширения плоскостями bL_1; bM_1; bN_1 и направления осей молекул с соответствующими значениями коэффициентов расширения

ванный на гониометрической головке кристалл размером $1\times1\times2$ мм накрывался целофановым колпачком в виде гильзы, диаметром 8 мм и высотой 10 мм. Колпачок был необходим для предохранения кристалла от разрушения при переходе от комнатной температуры к низкой.

Таблица 1

Коэффициенты теплового расширения в плоскости *ac* при $t = +20°$ и $-195°$C

hkl	$\vartheta°$	d^+ и d^-, kX	$d^+ - d^-$, kX	$\Delta_{изм} \cdot 10^{-6}$	$\varphi°$	$\sin 2\varphi$	$\sin 2\varphi \times \cos 2\varphi$	$\cos 2\varphi$	$\sin^2 2\varphi$	$\cos^2 2\varphi$	$\Delta_{изм} \cdot \sin 2\psi \times \times 2\varphi \cdot 10^{-6}$	$\Delta_{изм} \cdot \cos 2\varphi \times \times 10^{-6}$	$\Delta_{рас} \times \times 10^{-6}$	$\frac{\Delta_{рас} - \Delta_{изм}}{\Delta_{рас}}$ %
(801)	70,00 74,10	0,81749 0,79926	0,01823	106,5	38,0	0,970	0,232	0,242	0,9415	0,0585	103,3	25,8	107,1	0,6
$(\overline{2},0.13)$	79,00 83,40	0,78307 0,77320	0,00987	58,7	100,0	−0,342	0,321	−0,940	0,1170	0,8830	−20,0	−55,0	59,6	1,4
$(\overline{6},0.14)$	75,00 76,45	0,79530 0,79070	0,00460	28,0	124,0	−0,927	0,348	−0,375	0,8597	0,1403	−26,0	−10,5	27,9	0,4
$(\overline{8},0.13)$	69,30 70,00	0,82173 0,81801	0,00372	21,0	139,0	−0,990	−0,137	0,139	0,9806	0,0194	−20,8	2,9	20,4	3,0
$(\overline{10},0.12)$	77,00 78,50	0,78830 0,78448	0,00382	26,0	155,0	−0,766	−0,492	0,643	0,5868	0,4132	−20,0	16,7	25,7	1,2
				240,2		−2,055	0,272	−0,291	3,4850	1,5140	16,5	−21,1		±1,3%

Примечание. d^+ и d^- — межплоскостные расстояния соответственно при $t = +20$ и $-195°$C.

Таблица 2

Коэффициенты теплового расширения в плоскости *bc* для $t = +20$ и $-195°C$

hkl	ϑ°	d^+ и d^-, kX	d^-и d^-, kX	$\Delta_{изм} \cdot 10^{-6}$	φ°	$\sin^2 \varphi$	$\sin^2 \varphi \cos^2 \varphi$	$\cos^2 \varphi$	$\sin^4 \varphi$	$\cos^4 \varphi$	$\Delta_{изм} \cdot \sin^2 \varphi \times 10^{-6}$	$\Delta_{изм} \cdot \cos^2 \varphi \times 10^{-6}$	$\Delta_{рас} \times 10^{-6}$	$\frac{\Delta_{рас} - \Delta_{изм}}{\Delta_{рас}}$%
(061)	50,10 50,30	1,0020 0,9990	0,00300	14,0	6,0	0,0109	0,0108	0,9891	0,0001	0,9783	0,15	13,85	14,1	0,7
(063)	53,45 53,80	0,95686 0,95258	0,00428	20,8	18,0	0,0955	0,0864	0,9045	0,0091	0,8176	2,00	18,80	19,4	7,5
(065)	60,70 61,30	0,88145 0,87634	0,00511	27,0	29,0	0,2350	0,1800	0,7650	0,0552	0,5852	6,40	20,60	28,0	3,5
(066)	66,20 67,10	0,84012 0,83445	0,00567	31,4	33,0	0,3000	0,2100	0,7000	0,0879	0,4948	9,40	22,00	32,2	2,5
(058)	67,40 68,80	0,83262 0,82448	0,00814	45,5	46,0	0,5174	0,2500	0,4826	0,2677	0,2329	23,50	22,00	45,7	0,4
(028)	45,80 46,60	1,0722 1,0579	0,01430	65,0	69,0	0,8716	0,1120	0,1284	0,7596	0,0191	56,65	8,35	67,6	3,8
(019)	50,00 51,00	1,0034 0,9877	0,01570	72,8	80,0	0,9698	0,0290	0,0302	0,9405	0,0009	70,60	2,20	74,0	1,6
(009)	48,9 50.0	1,0201 1,0024	0,01770	76,2	90,0	1,0000	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000	76,20	0,00	76,0	0,3
				352,7			0,8772		3,1201	3,2880	244,80	107,90		± 2,5%

При вращении кристалла около оси b нами были получены развернутые рентгенограммы 0-слоевой линии как при температуре $+20°$, так и при температуре $-195°$ С.

Полученные отражения типа $h0l$ были проиндицированы; результаты расчетов для отражений с большими углами ϑ приведены в табл. 1.

Методом минимализации мы нашли оптимальные значения средних коэффициентов по главным осям эллипсоида расширения: $\alpha_{11} = (111,7 \pm \pm 3,3) \cdot 10^{-6}$, $\alpha_{33} = (20,3 \pm 0,6) \cdot 10^{-6}$ и угол $\psi_0 = 51°$, образуемый осью α_{11} с осью a кристалла.

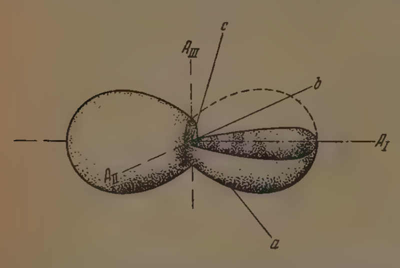


Рис. 3. Расположение фигуры коэффициентов теплового расширения по отношению к осям a, b и c кристалла

Вторая задача — определение коэффициента α_{22} — решалась измерением рентгенограмм развернутой 0-слоевой линии при вращении кристалла около оси a. Результаты расчетов для отражения типа $0kl$ даны в табл. 2.

Среднее значение коэффициента α_{22} оказалось равным $\alpha_{22} = (13,4 \pm 0,4) \cdot 10^{-6}$.

Средняя ошибка измерения была получена из сравнения $\Delta_{изм}$ и $\Delta_{расч}$ и оказалась равной $\pm 2\%$.

По оптимальным значениям коэффициентов расширения были рассчитаны сечения фигуры расширения плоскостями ac и bc, а также определены длины осей и моноклинный угол элементарной ячейки для $t = -195°$C:

$$a = 8,441 \pm 0,010 \text{kX}; \quad b = 6,006 \pm 0,010 \text{kX};$$
$$c = 11,080 \pm 0,010 \text{kX}; \quad \beta = 125°35' \pm 10'.$$

По сравнению с комнатной температурой особенно сильно изменились: длина оси a ячейки (уменьшилась на 0,10 kX) и угол β (увеличился на 53'). Эти изменения в антрацене в два раза меньше, чем в нафталине.

Вид элементарной ячейки при двух температурах и фигура расширения в различных сечениях даны на рис. 1.

Были рассчитаны значения коэффициентов расширения в направлениях осей молекулы (рис. 2); они оказались равными $\alpha_L = 31,7 \cdot 10^{-6}$, $\alpha_M = 32,7 \cdot 10^{-6}$; $\alpha_N = 82,6 \cdot 10^{-6}$.

Расположение фигуры коэффициентов расширения по отношению к кристаллографическим осям дано на рис. 3.

По сравнению с нафталином антрацен имеет близкую по виду фигуру коэффициентов расширения, но средний коэффициент расширения почти в два раза меньший ($85,7 \cdot 10^{-6}$ и $48,5 \cdot 10^{-6}$).

На этой стадии исследования мы располагаем только данными об изменениях размеров кристаллической решетки в зависимости от температуры. На вопрос о том, как изменяется с температурой взаимное положение молекул, можно будет ответить только после того, как будут найдены координаты атомов этих веществ при низкой температуре.

ВЫВОДЫ

Рентгенографическим методом проведено измерение теплового расширения в монокристалле антрацена для температур $+20°$ и $-195°$ С. Найдены средние значения главных коэффициентов теплового расширения

$$\alpha_{11} = (111,7 \pm 3,3) \cdot 10^{-6}; \quad \alpha_{22} = (13,4 \pm 0,4) \cdot 10^{-6};$$
$$\alpha_{33} = (20,3 \pm 0,6) \cdot 10^{-6}.$$

Так как кристалл моноклинный, то направление α_{22} совпадает с кристаллографической осью b; направление α_{11} образует угол 51° с осью a.

Определены длины осей и моноклинный угол элементарной ячейки антрацена для двух температур. При $t = +20°$ C:

$$a = 8,544 \pm 0,010\text{kX}; \qquad b = 6,023 \pm 0,010\text{kX};$$
$$c = 11,145 \pm 0,010\text{kX}; \qquad \beta = 124°42' \pm 10',$$

что близко к литературным данным [2]. При $t = -195°$ C:

$$a = 8,441 \pm 0,010\text{kX}; \qquad b = 6,006 \pm 0,010\text{kX};$$
$$c = 11,080 \pm 0,010\text{kX}; \qquad \beta = 125°35' \pm 10'.$$

Определены средние значения коэффициентов расширения по осям молекулы в кристаллическом антрацене:

$$\alpha_L = 31,7 \cdot 10^{-6}; \quad \alpha_M = 32,7 \cdot 10^{-6}; \quad \alpha_N = 82,6 \cdot 10^{-6},$$

где L, M — большая и малая оси молекулы, а N — нормаль к плоскости молекулы.

Академия наук СССР
Институт органической химии

Поступила
14. I. 1953

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Кожин и А. И. Китайгородский, Журн. физ. химии, 27, 534, 1953.
2. A. M. L. Mathieson, J. M. Robertson a. V. C. Sinclair, Acta Cryst., 3, 245, 1950.

ФАЗОВЫЕ И ОБЪЕМНЫЕ СООТНОШЕНИЯ В СИСТЕМАХ ЖИДКОСТЬ—ГАЗ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ V.

СИСТЕМА АММИАК — МЕТАН

И. Р. Кричевский и Г. Д. Ефремова

Исследования фазовых и объемных соотношений в системе аммиак — метан проведены на экспериментальной установке высокого давления, описанной ранее [1].

Метан, содержавший от 10 до 20% углекислого газа и следы азота и не содержавший высших углеводородов, промывали 25%-ной аммиачной водой и затем 20%-ной серной кислотой. Молекулярный вес газа, освобожденного от углекислоты, определенный по его плотности, был для различных партий газа 16,05—16,10, против 16,03 для чистого метана. Таким образом, очищенный газ содержал 99,5—99,7 % метана. Очищенный метан сжимали компрессором. Баллонный аммиак сушили перегонкой через гранулированную щелочь, конденсировали в металлическом мернике и под давлением сжатого метана передавливали аммиак из мерника в автоклав установки.

После достижения равновесия жидкость — газ производили анализ жидкой и газовой фаз. Линия отбора на анализ газовой фазы была термостатирована. Раствор метана в жидком аммиаке испаряли из пьезометра в 13-литровый приемник, перемешивали метаноаммиачную смесь ртутным насосом и производили анализ: аммиак поглощали серной кислотой, метан определяли по разности. Исследуемый газ содержал в некоторых опытах всего 1—2% метана. Поэтому для анализа брали 250—300 см³ газовой смеси.

Таблица 1

Растворимость метана в жидком аммиаке
(N_2 — молярная доля метана)

Давление, ат	$N_2 \cdot 10^2$	Давление, ат	$N_2 \cdot 10^2$	Давление, ат	$N_2 \cdot 10^2$
25°C		25°C		40°C	
98	3,79	457	9,06	54,5	1,69
135	4,62	491	9,49	95,0	3,51
194	6,04	522	9,69	153	5,33
262	6,80	553	9,98	187	7,12
295	7,23	605	10,7	220	8,40
301	7,19	658	10,9	260	9,75
331	7,43	731	11,3	307	11,6
361	8,15	775	10,8	344	12,3
396	8,62	780	11,3	392	14,0
				416	14,6

Результаты измерений приведены в табл. 1—3.

П. Е. Большаков и Е. С. Лебедева [2] определили растворимость азотометановой смеси в жидком аммиаке и жидкого аммиака в азотометановой смеси при температурах от 25 до 50° С и давлениях от 50 до 600 ат. На основании полученных данных эти исследователи рассчитали по уравнению И. Р. Кричевского — Я. С. Казарновского [3] растворимость метана в жидком аммиаке и по уравнению И. Р. Кричевского — Н. Е. Хазановой [4] растворимость жидкого аммиака в сжатом метане. Рассчитанные П. Е. Большаковым и Е. С. Лебедевой значения растворимости метана в жидком аммиаке при 25° С и давлениях ниже 400 ат согласуются с нашими экспериментальными данными. При 450 ат растворимость жидкого аммиака в метане имеет минимум (табл. 2 и рисунок), отсутствующий в расчетных данных. Значения растворимости жидкого аммиака в метане

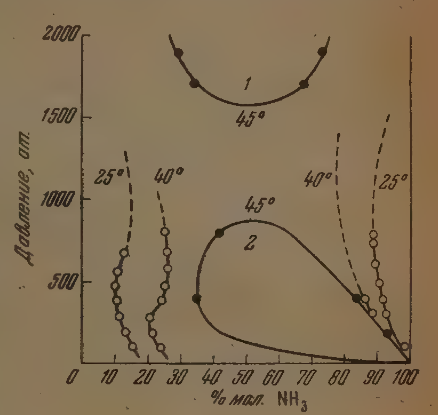
Таблица 2

Растворимость жидкого аммиака в метане

Давление, ат.	% объемн.	Давление, ат.	% объемн.	Давление, ат.	% объемн.
25° C		40° C		40° C	
100	15,2	104	24,1	357	24,0
143	14,1	149	21,3	384	24,2
194	13,3	193	21,2	468	25,7
284	11,5	220	20,5	471	25,0
390	11,0	233	20,3	566	26,0
477	10,4	275	20,8	578	26,1
573	11,3	280	20,4	678	25,9
670	12,5	289	21,7	782	24,8
—	—	338	21,9	795	25,0
—	—	351	23,8	—	—

при 40° C, полученные нами, значительно отличаются от рассчитанных П. Е. Большаковым и Е. С. Лебедевой по уравнению И. Р. Кричевского — Н. Е. Хазановой. Такое расхождение не является удивительным, так как уравнением И. Р. Кричевского — Н. Е. Хазановой нельзя пользоваться вблизи критической области.

И. Р. Кричевский и Д. С. Циклис наблюдали в системе аммиак — метан явление взаимной ограниченной растворимости газов [5]. На рисунке показаны кривые равновесия газ—газ и жидкость — газ в системе аммиак — метан. Ход полученных нами кривых растворимости жидкого аммиака в метане и метана в жидком аммиаке при 25 и 40° C показывает, что при этих температурах кривые равновесия жидкость — газ не замыкаются в петли, а имеют две самостоятельные ветви. В соответствии с общей картиной фазовых равновесий кривая растворимости жидкого аммиака в метане имеет минимум, а затем, при дальнейшем повышении давления, точку перегиба, а кривая растворимости метана в жидком аммиаке должна пройти через максимум. Предположительный ход кривых показан на рисунке пунктиром. В системе аммиак — метан критические явления наблюдаются уже при температуре 45° C. Экстраполяция данных вблизи этой температуры может привести к значительным ошибкам, что, повидимому, и случилось при расчетах растворимости метана в жидком аммиаке и жидкого аммиака в метане, проведенных П. Е. Большаковым и Е. С. Лебедевой.



Фазовые равновесия в системе аммиак — метан. *1* — равновесие газ — газ; *2* — равновесие жидкость — газ. ● — И. Р. Кричевский и Д. С. Циклис; ⊙ — авторы

Молярные объемы жидкого аммиака при различных давлениях и температурах известны [6]. По данным табл. 3 мы вычислили парциальные молярные объемы метана $\overline{v}_2$ в растворах жидкого аммиака при 25 и 40° C (табл. 4). Результаты вычислений показали, что $\overline{v}_2$ не зависит от состава раствора.

Располагая сведениями о составах жидкой и газовой фаз (табл. 1 и 2) и зная зависимость от давления парциального молярного объема метана,

Таблица 3

Молярные объемы ненасыщенных растворов метана в жидком аммиаке, см^3

Давление, ат; 25° С									
98		195		388		582		775	
$N_2 \cdot 10^2$	V	$N_2 \cdot 10^2$	V	$N_2 \cdot 10^2$	V	$N_2 \cdot 10^2$	V	$N_2 \cdot 10^2$	V
0,00	27,91	0,00	27,58	0,00	26,95	0,00	26,38	0,00	25,95
0,411	28,32	1,17	27,90	1,44	27,48	2,33	27,04	4,90	26,92
1,22	28,33	2,78	28,33	4,74	28,41	4,65	27,49	10,8	27,89
3,20	28,79	4,37	28,90	7,52	29,00	8,51	28,53	11,3	27,89
3,79	28,98	6,04	29,44	8,36	29,28	9,29	28,61	—	—
3,93	29,25	—	—	—	—	—	—	—	—

Давление, ат; 40° С									
98		195		377		546		776	
$N_2 \cdot 10^2$	V	$N_2 \cdot 10^2$	V	$N_2 \cdot 10^2$	V	$N_2 \cdot 10^2$	V	$N_2 \cdot 10^2$	V
0,00	28,76	0,00	28,34	0,00	27,63	0,00	27,07	0,00	26,43
1,48	29,32	1,71	29,02	1,76	28,22	1,92	27,44	5,28	27,85
1,94	29,68	2,49	29,49	3,93	29,11	2,89	27,92	8,82	28,79
2,31	29,69	3,06	29,62	6,23	29,97	3,52	28,15	9,35	28,89
2,52	29,77	3,84	29,89	7,54	30,30	6,38	29,35	11,2	29,29
2,98	30,20	4,62	30,22	—	—	6,69	29,37	13,0	29,73
—	—	5,45	30,50	—	—	7,17	29,95	—	—

растворенного в жидком аммиаке, мы применили к системе аммиак—метан уравнение для разбавленных растворов неэлектролитов [7]:

$$RT \ln \frac{f_2}{N_2} = RT \ln K(p_1^0, T) + \int_{p_1^0}^{p} \bar{v}_2 dp - A(1 - N_1^2). \qquad (1)$$

В уравнении (1) f_2 и N_2 — летучесть и молярная доля растворенного метана, $K\ p_1^0, T)$ — коэффициент Генри при давлении насыщенного пара аммиака, R — газовая постоянная, T — абсолютная температура, A — константа и $\bar{v}_2$ — парциальный молярный объем растворенного метана

Таблица 4

Парциальный молярный объем метана, растворенного в жидком аммиаке, см^3

Давление, ат	$\bar{v}_2$	
	25°	40°
98	57,5	74,2
195	58,5	68,3
377	—	63,8
388	54,0	—
546	—	58,6
582	50,5	—
775	43,3	52,1

Таблица 5

Константа A и коэффициент Генри K для метана, растворенного в жидком аммиаке

t °С	K, ат/мол. доля	A, см^3 · ат
25	2370	105 600
40	1910	117 000

при бесконечном разведении раствора. Нижний индекс 1 обозначает аммиак, индекс 2 — метан.

Летучесть метана в газовой фазе мы вычислили по правилу Льюиса — Рендалла по данным табл. 2 и известным значениям летучести чистого метана [8].

По методу наименьших квадратов мы вычислили значения константы A и коэффициента Генри для системы аммиак — метан при 25 и 40° С (табл. 5).

Выводы

1. Исследованы растворимость и объемное поведение растворов метана в жидком аммиаке при 25 и 40° С и давлениях от 100 до 775 ат.

2. Вычислены парциальные молярные объемы метана, растворенного в жидком аммиаке при различных давлениях и температурах 25 и 40° С.

3. Исследована растворимость жидкого аммиака в метане при 25 и 40° С и давлениях от 100 до 800 ат.

4. Показано, что экспериментальные данные хорошо согласуются с уравнением для разбавленных растворов неэлектролитов и вычислены константы этого уравнения.

Поступила
20. I. 1953

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Р. Кричевский и Г. Д. Ефремова, Журн. физ. химии, **22**, 1116, 1948.
2. П. Е. Большаков и Е. С. Лебедева, Журн. физ. химии, **14**, 1261, 1940.
3. И. Р. Кричевский и Я. С. Казарновский, Журн. физ. химии, **6**, 1320, 1935.
4. И. Р. Кричевский и Н. Е. Хазанова, Журн. физ. химии, **13**, 106, 1939.
5. И. Р. Кричевский и Д. С. Циклис, Журн. физ. химии, **17**, 126, 1943.
6. F. G. Keyes, Journ. Amer. Chem. Soc., **53**, 965, 1931.
7. И. Р. Кричевский, Фазовые равновесия в растворах при высоких двлениях, ГХИ, 1952.
8. Г. Т. Левченко, Журн. физ. химии, **19**, 453, 1944.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОСТОЯННЫЕ НЕКОТОРЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПИКРИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Е. Я. Миндович и С. В. Горбачев

Диэлектрическая постоянная или диэлектрическая проницаемость вещества является одной из основных его физико-химических констант. Получение этой константы позволяет вычислить такие структурные характеристики, как удельная и молекулярная поляризуемость вещества. Последние данные, как известно, представляют собой основу для решения вопроса о наличии и расположении зарядов или заряженных групп в молекуле данного вещества. Исследования зависимости диэлектрической постоянной от состава можно сочетать с теоретическими методами физико-химического анализа.

В настоящей работе мы ставили своей задачей измерение диэлектрических постоянных молекулярных соединений пикриновой кислоты с такими циклическими углеводородами, как бензол, нафталин, антрацен. Кроме того, проводя те же измерения и для отдельных компонентов, мы хотели сопоставить диэлектрические постоянные аддитивных соединений с диэлектрическими постоянными их исходных компонентов.

Таким образом этот вопрос в более общем виде касается теории диэлектрических постоянных смесей веществ, в частности, как это имеет место в нашем случае, в твердом состоянии.

Нами было показано [1], что молекулярные соединения образуются при молекулярном соотношении компонентов 1 : 1.

Измерения проводились при помощи моста для определения диэлектрических постоянных и диэлектрических потерь типа Шеринга. Для питания моста применяется переменный ток с частотой 50 Hz. В измерительной схеме кроме моста находились высоковольтный трансформатор, эталонный воздушный конденсатор емкостью в 99,7 pF и высокочувствительный вибрационный гальванометр вместе с ламповым усилителем. Погрешности моста при измерении емкости не превышают 0,5%. Эту высокую точность обеспечивает применение защитного напряжения, хорошее экранирование и заземление подводящих проводов и высокая чувствительность нуль-прибора ($1 \cdot 10^{-7}$A).

Как известно, измерения по методу моста сводятся к сравнению неизвестной емкости C_x с емкостью стандартного эталонного конденсатора C_0. После уравновешивания обоих плеч моста при помощи магазина сопротивлений и емкости, что имеет место, когда светящая полоска на шкале вибрационного гальванометра достигает минимума ширины, отсчитываем величину сопротивления R_3 и емкости, которая равняется диэлектрической потере $\mathrm{tg}\,\alpha$ данной среды.

Для расчетов используется следующая формула:

$$C_x = C_0 \frac{R_4}{R_3} \frac{1}{(1 + \mathrm{tg}^2\alpha)}. \quad (1)$$

Для среды с малой величиной диэлектрических потерь ($\mathrm{tg}\alpha \ll 0,1$) она имеет более простой вид:

$$C_x = C_0 \frac{R_4}{R_3}, \quad (2)$$

где R_4 — постоянная прибора, R_3 — найденная величина сопротивления, $\mathrm{tg}\,\alpha$ — диэлектрическая потеря, C_0 — емкость эталонного воздушного конденсатора, C_x — емкость конденсатора, наполненного исследуемым веществом.

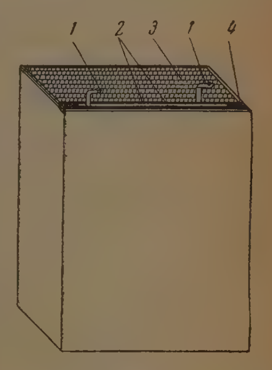
Так как емкость конденсатора пропорциональна диэлектрической постоянной, то отношение емкостей при заполнении его веществом с различными диэлектрическими постоянными будет равно отношению последних, т. е.

$$\frac{C_x}{C_0'} = \frac{D_x}{D_0'}, \tag{3}$$

где C_x — емкость конденсатора, заполненного веществом с диэлектрической постоянной D_x, C_0' — емкость конденсатора, заполненного эталонным веществом с диэлектрической постоянной D_0'.

Если известны величины C_0', D_0' и C_x, то можно определить D_x, т. е. искомую диэлектрическую постоянную вещества.

Нужно отметить, что техника эксперимента при измерении диэлектрических постоянных твердых тел еще недостаточно разработана [2]. Применяемый часто способ металлизации поверхностей пластинки данного вещества, причем нанесенные сверхтонкие металлические слои являются электродами, подводящими ток, — не всегда удается осуществить. В настоящей работе мы применили в качестве измеряемого конденсатора плоский конденсатор, схема которого изображена на рисунке.



1 — зажимы; 2 — электроды; 3 — стеклянные пластинки; 4 — изолирующие прокладки

Электродами являются две пластинки из отполированной нержавеющей стали размером 9,8 × 8 см, толщиной 0,3 см. Электроды размещались в стеклянную кювету на расстоянии 1,73 мм, что равняется толщине узких предохранительных стеклянных полосок, разделяющих электроды друг от друга для избежания их взаимного соприкосновения. Толщина этих полосок была определена при помощи прецизионного оптического длиномера типа ИЗВ-1. Так как после введения электродов в кювету остается еще лишнее пространство, то для их закрепления оно было плотно заполнено стеклянными пластинками.

При измерениях одна из обкладок эталонного воздушного и исследуемого конденсаторов заземляется. На остальные обкладки во всех опытах подавалось напряжение 500 V из высоковольтного трансформатора, питаемого от городской сети.

В качестве стандартной жидкости мы применили криоскопический бензол, диэлектрическая постоянная которого по литературным данным [3] равняется 2,271. Для величины постоянной емкости конденсатора мы получили в среднем (8 измерений) $C_0' = 87{,}143$ pF. Разница между отдельными определениями не превышает 0,5%.

После освобождения от стандартной жидкости и высушивания мы нагревали конденсатор до температуры, соответствующей температуре плавления исследуемого вещества, и наполняли жидким расплавом этого вещества. Остывание проходит довольно медленно в термостате, температуру которого мы постепенно понижаем. Стеклянная крышка предотвращает испарение. Конденсатор все время пополнялся до определенной метки.

Измерения проводились через 12 час. после заполнения расплавом. В сохранности всех размеров конденсатора, и особенно, расстояния между электродами мы убедились на примере нафталина. Нами была получена величина 2,599 (5 измерений) для его диэлектрической постоянной, в то время как по данным таблиц она равняется 2,70 [4]. Этот опыт убедил нас в том, что после охлаждения размеры конденсатора остаются идентичными с его размерами в момент калибрования.

Измерения производились при температуре 20°±1° С. Как известно, в случае твердых диэлектриков термостатирование не играет большой роли, так как температурный коэффициент диэлектрической постоянной не больше $2 \cdot 10^{-4}$ [5].

Результаты измерений представлены ниже (см. таблицу).

Исходные компоненты:	tg α	D_x
Пикриновая кислота	0,0952	2,992
Бензол (данные из таблицы)	—	2,271
Нафталин	0,0981	2,699
Антрацен	0,0082	2,544
Молекулярные соединения:		
Пикриновая кислота — бензол	0,1020	2,795
» » — нафталин	0,1012	2,850
» » — антрацен	0,1031	2,770

Примечание. D_x — диэлектрическая постоянная, tg α — диэлектрические потери.

Из таблицы видно, что самой большой диэлектрической постоянной обладает пикриновая кислота. Это, конечно, связано с наличием трех сильно полярных нитрогрупп и одной гидроксильной группы в молекуле этого вещества. Все остальные компоненты этих молекулярных соединений имеют диэлектрическую постоянную, лежащую в пределах 2,2—2,7. Эти относительно низкие величины диэлектрических постоянных находятся в полном соответствии с отсутствием полярных групп у этих веществ. Если теперь перейти к молекулярным соединениям, то видно, что их диэлектрическая постоянная всегда ниже полярного и выше неполярного компонента. Следовательно, диэлектрические свойства молекулярных соединений пикриновой кислоты определяются составом и диэлектрическими свойствами самих компонентов.

Количественные расчеты удельной и молекулярной поляризации невозможны ввиду отсутствия данных для плотностей этих соединений.

Выводы

1. Были проведены измерения диэлектрических постоянных и диэлектрических потерь молекулярных соединений пикриновой кислоты с бензолом, нафталином и антраценом и исходных компонентов этих соединений, за исключением бензола.
2. Для выполнения измерений был сконструирован плоский конденсатор и была показана его пригодность для этой цели.
3. На основе экспериментальных данных установлено, что диэлектрические постоянные всех исследованных молекулярных соединений в твердом виде занимают промежуточное положение между значениями диэлектрических постоянных исходных компонентов этих соединений.

Химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
24. I. 1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Я. Миндович и С. В. Горбачев, Журн. физ. химии, 27, 1688, 1953.
2. Смайс, Диэлектрическая постоянная и структура молекул, ОНТИ, 1937, стр. 88.
3. Г. И. Сканави, Физика диэлектриков, ГИТТЛ, 1949, стр. 81.
4. Landolt-Börnstein, Phys. chem. Tabellen, т. II, стр. 1039.
5. Г. И. Сканави, Физика диэлектриков, ГИТТЛ, 1949, стр. 129.

К ВЫЧИСЛЕНИЮ ТЕПЛОТЫ ОБРАЗОВАНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В. В. Фомин

В настоящее время, несмотря на большое число термохимических работ, не определены теплоты образования многих, даже простейших, неорганических соединений. В некоторых случаях для приближенной термодинамической оценки различных реакций необходимы хотя бы приблизительные значения энтальпии соединений. Имеются многочисленные работы, посвященные исследованию некоторых закономерностей для теплот образования соединений. Так, можно указать ряд методов, основанных на применении периодической системы [1—4], цикла Габера — Борна, по рассчитанной при помощи приближенных формул энергии кристаллической решетки [5, 6], и других [7—9], позволяющие более или менее точно найти теплоты образования. Приведенный перечень методов и работ не является полным, и цель его лишь показать, что подобным расчетам уделяется большое внимание.

Периодичность в теплотах образования различных соединений, например окислов и галогенидов, указывал Д. И. Менделеев [10]. А. М. Беркенгейм [4] нашел, что теплота образования соединения, отнесенная к граммэквивалентам соединяющихся элементов, является среднеарифметическим теплот образования сходных соединений двух соседних элементов по группе или периоду. Применению этого метода большое внимание уделял И. А. Каблуков [11].

Этот метод привлек наше внимание в связи со своей простотой, оказался очень неточным, но была найдена возможность улучшения получаемых данных.

В случае образования соединений одной группы с одинаковой валентностью, указанное выше условие можно записать в виде следующего уравнения, в частности, для галогенидов

$$\frac{Q_{ACl_n} + Q_{AJ_n}}{2} = Q_{ABr_n}. \tag{1}$$

Например, для галогенидов натрия теплота образования NaCl — 97,9 ккал/моль*, NaJ — 76,5 ккал/моль; теплота образования NaBr, найденная по формуле (1), равна 87,2, экспериментальная величина равна 89,8, что можно признать удовлетворительным приближением. Однако, например, теплота образования иодистого натрия, найденная по уравнению (1), составляет 81,7 ккал/моль, что значительно больше экспериментального значения. Разница оказывается еще больше, если применить уравнение (1) к вычислению теплоты образования фторида по известным теплотам образования хлорида и бромида. При вычислении по формуле (1) для NaF получается 106,0 ккал/моль, вместо 135,95 ккал/моль, найденных из опыта.

---

* Теплоты образования всех соединений даны в [12].

Причина этого заключается в том, что уравнение (1) предполагает, что разности теплот образования сходных соединений соседних элементов равны, т. е.

$$Q_{\mathrm{ACl}_n} - Q_{\mathrm{ABr}_n} = Q_{\mathrm{ABr}_n} - Q_{\mathrm{AJ}_n}, \qquad (2)$$

что не соответствует действительности, и разности отличаются особенно сильно в случае пар: фторид — хлорид и хлорид — бромид.

Нами было замечено, что результаты вычислений могут быть значительно улучшены, если предположить, что постоянной является величина

$$\frac{Q_{\mathrm{ACl}_n} - Q_{\mathrm{ABr}_n}}{Q_{\mathrm{ABr}_n} - Q_{\mathrm{AJ}_n}} = \Delta, \qquad (3)$$

Таблица 1

Вычисление теплот образования некоторых соединений
(ккал/моль)

Теплота образования соединений сравнения		Теплота образования соедин., исследуем. элементов		Рассчитанные теплоты образования			Эксперимент. теплота образов.	Погрешность, по ф-ле (4)
				по ф-ле (4)		по ф-ле (1)		
NaF	136,0	CsCl	106,3	CsF	146,7	114,9	131,7	+15,0
NaCl	97,9	CsBr	97,7	CsJ	84,8	89,1	83,9	+0,9
NaBr	89,8	AgCl	30,3	AgF	(61,3)	36,9	48,7	+12,6
NaJ	76,5	AgBr	(23,7)	AgJ	13,8	17,1	15,3	+1,5
LiF	145,6	AgCl	30,3	AgF	53,1	36,9	48,7	+4,4
LiCl	97,7	AgBr	23,7	AgJ	14,9	17,1	15,3	—0,4
LiBr	83,8	CuCl	50,0	CuF	50,7	—	50,0	+0,7
LiJ	65,1	CuJ	32,1	CuJ	(8,1)	—	(16,1)	—8,0
MgF_2	263,8	$BaCl_2$	205,5	BaF_2	298,7	230,2	287,9	+10,8
$MgCl_2$	153,3	$BaBr_2$	180,4	BaJ_2	149,0	155,5	144,6	+4,4
$MgBr_2$	123,9	$CuCl_2$	53,4	CuF_2	126,3	72,0	129,4	—3,1
MgJ_2	86,8	$CuBr_2$	34,0	CuJ_2	6,1	14,6	4,8	+2,3
		$CdCl_2$	93,1	CdF_2	162,7	111,6	160,7 *	—
		$CdBr_2$	74,6	CdJ_2	51,3	—	48,4	+2,9
		$MnCl_2$	111,6	MnF_2	189,1	—	170,9 **	—
		$MnBr_2$	91,0	MnJ_2	(65)	—	49,8	+15,2
		$NiCl_2$	75,0	NiF_2	156,2	—	157,5	—1,3
		$NiBr_2$	53,4	NiJ_2	26,2	—	22,4	+3,8
		$FeCl_2$	81,9	FeF_2	164,2	—	158 ***	+6,2
		$FeBr_2$	60,0	FeJ_2	32,4	—	30,1	+2,3
		$ZnCl_2$	99,3	ZnF_2	182,0	—	179,4	+2,6
		$ZnBr_2$	77,3	ZnJ_2	49,6	—	50,6	+1,0
		$PbCl_2$	85,5	PbF_2	157,7	—	160,2	+2,5
		$PbBr_2$	66,3	PbJ_2	42,0	—	42,9	+0,9
AlF_3	329	$AsCl_3$	77,1	AsF_3	196,2	—	201,1	—4,9
$AlCl_3$	166,8	$AsBr_3$	45,9	AsJ_3	10,0	14,7	13,6	—3,6
$AlBr_3$	123	$SbCl_3$	94,4	SbF_3	221,4	—	216,6	+4,8
AlJ_3	73	$SbBr_3$	60,0	SbJ_3	20,6	—	22,8	—2,2
KF	134,5	CsCl	106,3	CsF	132,1	—	131,7	+0,4
KCl	104,2	CsBr	97,9	CsJ	85,5	—	83,9	+1,6
KBr	54,1							
KJ	79,7							
SrF_2	284,0	$BaCl_2$	205,3	BaF_2	290,0	—	287,9	+2,1
$SrCl_2$	197,9	$BaBr_2$	180,4	BaJ_2	148,0	—	144,6	+3,4
$SrBr_2$	171,0							
SrJ_2	136,1							

* При 773° К. ** При 1273° К. *** При 1073° К.

причем $\Delta \neq 1$, как это следует из уравнения (2), и может быть найдена из теплот образования других подходящих соединений.

Можно предположить, что такими подходящими соединениями могут быть сходные соединения элемента с близкими радиусами атома или иона и характером связи. В этом случае уравнение (3) можно представить в виде

$$\frac{Q_{АГ'_n} - Q_{АГ''_n}}{Q_{АГ''_n} - Q_{АГ'''_n}} = \frac{Q_{ВГ'_n} - Q_{ВГ''_n}}{Q_{ВГ''_n} - Q_{ВГ'''_n}} . \tag{4}$$

Результаты вычисления по последней формуле, с применением различных соединений для определения Δ, приведены в табл. 1.

Из таблицы видно, что абсоютная разница между величиной, вычисленной по уравнению (4), и экспериментальной, при выборе соответствующего элемента для сравнения, не превышает 5 ккал/моль, в большинстве же случаев значительно меньше. Наблюдаемое отклонение для MnF_2 вызвано различными температурами, для которых произведены определение и расчет. При вычислении теплот образования фторидов и иодидов цезия и серебра при помощи соединений натрия расхождение велико, но оно уменьшается, если для цезия пользоваться соединениями калия, а для серебра — лития. То же наблюдается в случае вычисления теплот образования фторида и иодида бария по теплотам образования магния и стронция. Большая погрешность в случае иодистого марганца вызвана, вероятно, тем, что экспериментальное определение произведено из теплот растворения и образования ионов.

Полученные нами результаты ближе к экспериментальным, чем, например, величины, вычисленные К. Б. Яцимирским [6], который нашел для теплот образования CuF_2 — 111 ккал/моль, CdF_2 — 151 ккал/моль, NiF_2 — 148 ккал/моль. Они также во многих случаях (например, для фтористого цезия и других соединений) лучше, чем величины, найденные А. Ф. Капустинским [3].

Описанный метод может быть применен для вычисления теплот образования не только галогенидов, но и других соединений. Например, взяв в качестве исходных данных теплоты образования $SrSO_4$, $Sr(NO_3)_2$ и $SrCl_2$, равные, соответственно, 314,9; 233,2 и 197,9 ккал/моль, а так же $Ba(NO_3)_2$ и $BaCl_2$, равные 236,9 и 205,9 ккал/моль, находим, что теплота образования $BaSO_4 = 342{,}5$ ккал/моль, экспериментальное значение 340 ккал/моль.

Совпадение для всех случаев является удовлетворительным, если принять во внимание, что применение нескольких разностей ведет к увеличению погрешности конечного результата. Значительная разница между вычисленной и экспериментальной величинами служит показателем большой разницы в размерах ионов или природе связи (например, в случае CuJ).

Выводы

Показано, что формула

$$\frac{Q_{АГ'_n} - Q_{АГ''_n}}{Q_{АГ''_n} - Q_{АГ'''_n}} = \frac{Q_{ВГ'_n} - Q_{ВГ''_n}}{Q_{ВГ''_n} - Q_{ВГ'''_n}}$$

(в которой Q — теплота образования соединений $АГ_n$ и $ВГ_n$, где А и В — атомы металлов, Г — атомы галоидов, расположенные в порядке возрастания их атомных весов) позволяет определить теплоту образования од-

ного из соединений, если известна теплота образования пяти других. Результаты получаются наиболее удовлетворительными, если рассматриваемые элементы (А и В) близки по своим свойствам и размерам атомов. Формула может быть применена для вычислений теплот образования других соединений, а не только галогенидов.

Поступила
3. II. 1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Pierre Süe, Journ. chim. phys., 42, 45, 1945.
2. А. И. Августиник, Журн. прикл. химии, 20, 327, 1947.
3. А. Ф. Капустинский, Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 568, 1948.
4. А. Беркенгейм, Zs. phys. Chem., 136, 231, 1928.
5. К. Б. Яцимирский, Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 453, 1947.
6. К. Б. Яцимирский, Изв. АН СССР, ОХН, № 6, 590, 1948.
7. В. А. Киреев, «Сборник работ по физической химии», Изд-во АН, СССР, 1947, стр. 197.
8. Л. Паулинг, Природа химической связи, Гостехиздат, М.—Л., 1947.
9. Haïsinski, Journ. de phys. et de radium, 7, 7, 1946.
10. Д. И. Менделеев, Основы химии, изд. 8, 1908, стр. 620.
11. И. А. Каблуков, Термохимия, ОНТИ, 1934.
12. Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский и др., Сб. «Термические константы неорганических веществ», Изд-во АН СССР, 1949.

МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ЗВУКА В ГАЗАХ

Б. Б. Кудрявцев

К вопросу о скорости распространения звука в газе в принципе возможны два подхода: гидродинамический, при котором газ рассматривается как сплошная среда, характеризуемая некоторой плотностью ρ, и сжимаемостью β, и молекулярно-кинетический, при котором учитываются особенности молекулярного строения газов.

Рассматривая газ как сплошную среду, можно получить для скорости звука a выражение [1]

$$a = \sqrt{\frac{1}{\rho\beta}}. \tag{1}$$

Принимая, что поведение газа подчиняется закону идеальных газов и что сжатия и разрежения, имеющие место в звуковой волне, происходят адиабатно, можно написать

$$\beta = \frac{1}{\gamma p}, \tag{2}$$

где γ — отношение теплоемкости при постоянном давлении C_p к теплоемкости при постоянном объеме C_v, $\gamma = C_p/C_v$ и p — давление газа. Подставляя значение β в уравнение (1), получим

$$a = \sqrt{\gamma \frac{p}{\rho}} \tag{3}$$

или, воспользовавшись уравнением идеальных газов,

$$a = \sqrt{\gamma \frac{RT}{M}}, \tag{4}$$

Рассматривая, в соответствии с молекулярно-кинетической теорией, идеальный газ как совокупность молекул, движущихся независимо друг от друга и взаимодействующих друг с другом только в моменты соударения, приходится предположить, что акустический импульс может распространяться в газе только со средней скоростью движения молекул [2]. В этом случае для скорости распространения звука должно иметь место соотношение

$$a = \bar{c} = \sqrt{\frac{8}{\pi} \frac{RT}{M}}, \tag{5}$$

где $\bar{c}$ — средняя арифметическая скорость движения молекул газа. Если сопоставить величины, полученные расчетом на основании уравнений (4) и (5), со скоростями звука в газах, наблюдаемыми на опыте (табл. 1), то приходится отметить, что последние хорошо согласуются с величинами, полученными при помощи уравнения (4). Уравнение (5) дает для скоростей звука величины, несколько отличные от наблюдаемых на опыте*.

* При расчете принималось, в согласии с молекулярно-кинетической теорией, что для одноатомных газов $\gamma = 1,67$, для двухатомных $\gamma = 1,40$ и для трехатомных $\gamma = 1,33$.

Таблица 1

Газ	Мол. вес	$a=\sqrt{\gamma\frac{RT}{M}}$, м/сек. при 0°C	$a=\sqrt{\frac{8}{\pi}\frac{RT}{M}}$, м/сек. при 0°C	$a_{эксп}$, м/сек. при 0°C
Аргон	39,9	308	380	308
Гелий	4,0	973	1207	971
Азот	28,0	337	454	338
Водород	2,0	1260	1694	1261
Дейтерий	4,0	891	1207	891
Кислород	32,0	315	425	316
Углекислота	44,0	269	362	259
Окись углерода	28,0	337	454	337

Естественно, возникает вопрос о причине расхождений величин, рассчитанных по уравнению (5), с наблюдаемыми на опыте скоростями звука. Следует отметить, что при данной температуре скорость звука, рассчитанная по уравнению (4), будет зависеть не только от молекулярного веса, как это имеет место при использовании уравнения (5), но и от структуры молекул, так как именно структурой молекул определяется значение γ. Поэтому для газов с одним и тем же молекулярным весом, но разной структурой, например He и D_2, уравнение (4) приводит к разным значениям скоростей звука (973 м/сек. для He и 891 м/сек. для D_2), а для газов с одинаковым молекулярным весом и одинаковой структурой молекул, например N_2 и CO, хотя бы и различающихся по своим химическим свойствам, к одному и тому же значению скорости (337 м/сек.). В противоположность этому уравнение (5) для любых газов с одним и тем же молекулярным весом будет приводить к одному и тому же значению скорости. Подобное противоречие недопустимо, поскольку в основе обоих уравнений лежит одно и то же предположение о возможности считать идеальным газ, в котором распространяется звук.

В случае газов, молекулы которых состоят из нескольких атомов, это противоречие можно объяснить тем, что при выводе уравнения (5) не были учтены особенности возникновения вращательных состояний молекул. Действительно, молекулярные соударения, приводящие к возникновению вращательных движений, являются неупругими в отношении передачи поступательного движения, а это обстоятельство будет вызывать уменьшение скорости передачи импульса в газе. Учтем это обстоятельство.

Предположим, что имеется большое число N молекул газа или большое число N последовательных соударений молекул. Пусть средняя квадратичная скорость движения молекул будет g, тогда для средней арифметической скорости $\bar{c}$ можно написать

$$\bar{c}=0,921\,g\,. \tag{6}$$

Если в общем числе соударений молекул имеется определенная доля неупругих ударов, в результате которых возникают вращательные движения молекул, то согласно принципу равного распределения кинетической энергии величина последней, приходящаяся на степени свободы поступательного движения молекул, остается неизменной. Эти соображения будут справедливы и для последовательности соударяющихся молекул.

Обозначим число последовательно соударяющихся за 1 сек. молекул N. Разделим N на две части, содержащие соответственно n_1 и n_2 молекул, произвольно выбранных в указанной последовательности:

$$N=n_1+n_2. \tag{7}$$

Суммарная кинетическая энергия поступательного движения в рассматриваемой последовательности молекул $E_к$ найдется из уравнения

$$E_к = N\frac{mg^2}{2} = n_1\frac{mg^2}{2} + n_2\frac{mg^2}{2}. \tag{8}$$

Предположим теперь, что n_1 соответствует соударениям, не упругим в отношении передачи поступательного движения, т. е. допустим, что именно в этих случаях возникают вращательные движения молекул. Если учесть это обстоятельство, то в уравнении (8) надо положить n_1 равным нулю, и, следовательно, для того чтобы суммарная кинетическая энергия не изменилась, средняя квадратичная скорость оставшихся n_2 молекул должна возрасти до величины g_1, которая найдется из соотношения

$$E_к = N\frac{mg_1^2}{2} = n_2\frac{mg_1^2}{2}, \tag{9}$$

откуда

$$g_1 = g\sqrt{\frac{N}{n_2}}. \tag{10}$$

Воспользовавшись уравнением (6), найдем

$$\bar{c}_1 = \bar{c}\sqrt{\frac{N}{n_2}}. \tag{11}$$

Если отнести эту величину к общему числу молекул в рассматриваемой последовательности, легко убедиться в том, что при наличии неупругих ударов средняя арифметическая скорость движения молекул уменьшится. Действительно доля упругих ударов в рассматриваемом случае равна $\frac{n_2}{n_1+n_2}$, а потому для средней арифметической скорости $\bar{c}_{n_2/N}$ в последовательности N соударяющихся молекул найдем

$$\bar{c}_{n_2/N} = \bar{c}\sqrt{\frac{n_2}{n_1+n_2}}, \tag{12}$$

где $\bar{c}$ — средняя арифметическая скорость в том случае, если все соударения упруги.

На основании уравнения (12) можно переписать выражение для скорости звука (5) в следующем виде

$$a = \bar{c}_{n_2/N} = \sqrt{\frac{8}{\pi}\,\frac{n_2}{n_1+n_2}\,\frac{RT}{M}}. \tag{13}$$

Поскольку возможность возникновения неупругих ударов зависит от структуры молекул, мы видим, что молекулярно-кинетическая теория, так же как и гидродинамика, приводит для скорости звука к выражению зависящему от строения молекул. При практическом использовании полученного уравнения возникает вопрос о соотношении чисел упругих и неупругих соударений.

В двухатомных газах из пяти степеней свободы движения молекул (при этом считается, что колебательные движения не возникают) на долю поступательного движения приходятся три. Можно предположить, что доля упругих ударов будет равна отношению числа степеней свободы поступательного движения к общему числу степеней свободы, т. е.

$$\frac{n_2}{n_1+n_2} = \frac{3}{5}.$$

Для линейных трехатомных молекул (CO_2) при тех же условиях получим также

$$\frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{3}{5}.$$

При возбуждении колебательных степеней свободы положение усложняется, и этот случай мы рассматривать не будем.

В табл. 2 сопоставлены величины скоростей звука при 0° С, рассчитанные по уравнению (13), с наблюдаемыми на опыте. В последнем столбце таблицы приведены выраженные в процентах расхождения рассчитанных скоростей звука по сравнению с наблюдаемыми на опыте.

Таблица 2

Газ	c_{n_2}/N, м/сек.	$a_{эксп}$, м/сек.	$\Delta = \frac{c_{n_2}/N - a}{a}$, %
Азот	352	337	4,5
Водород	1313	1261	4,1
Дейгерий	935	891	4,9
Кислород	329	316	4,1
Окись углерода	352	337	4,5
Аргон	380	308	23
Гелий	1207	971	24

Как можно заключить, учет неупругих соударений значительно улучшает согласие теории с опытом. Расхождение между вычисленными и наблюдаемыми на опыте скоростями звука уменьшается приблизительно до 4%. Остается, однако, значительным расхождение между теорией и опытом в случае одноатомных газов, для которых вращательные движения молекул отсутствуют и вычисленные значения скоростей звука превышают наблюдаемые на 23—24%.

Отмеченное расхождение можно объяснить, если принять во внимание, что в некоторых случаях соударившиеся молекулы не отскакивают мгновенно друг от друга, но в течение конечного времени τ находятся в состоянии соударения. Подобное предположение равносильно допущению возникновения при соударениях молекул газов своеобразных комплексов, существующих статистически в течение некоторого определенного времени. Можно сказать, что возникновение подобных комплексов будет приводить к уменьшению средней арифметической скорости движения молекул. Действительно, если средняя кинетическая энергия поступательного движения молекул $mg^2/2$, энергия комплекса, состоящего из двух молекул, будет $2mg^2/2$. Постоянство средней кинетической энергии поступательного движения молекул требует, чтобы скорости c_1 и c_2 молекул, возникших при распаде комплекса, удовлетворяли бы условию:

$$c_1^2 + c_2^2 = 2g^2,$$

которое будет выполняться и в тех случаях, когда средняя арифметическая скорость этих двух молекул изменяется в границах от величины $\bar{c}$, характерной для всей совокупности молекул до величины значительно меньшей, а именно: $\bar{c}/\sqrt{2}$.

Таким образом отмеченное расхождение действительно может объясняться возникновением молекулярных комплексов.

Поскольку образование комплексов можно представить как результат бимолекулярной реакции, постольку число комплексов будет зависеть

от давления газа, а, следовательно, с изменением давления будет изменяться величина поправки, вводимой в уравнение (13). Очевидно, что с уменьшением давления наблюдаемые на опыте скорости звука в газах должны возрастать, приближаясь к величинам, даваемым уравнением (13), а при очень малых давлениях уравнением (5). Подобное явление действительно наблюдается [3—8].

В табл. 3 сопоставлены значения скоростей, полученные расчетом по уравнению (5), с величинами, наблюдаемыми на опыте при низких давлениях.

Таблица 3

Газ	Скорость звука a_1, рассчит. при 0°	Скорость звука $a_н$, наблюд. при давлении p_1	Давление p_1, мм рт. ст.	$\frac{a_1 - a_н}{a_н}$, %
Аргон	380	388	2,2	2
Азот	352	353	2,4	0,3
Водород	1313	1370	19,0	4
Дейтерий	935	955	~ 25	2
Кислород	329	324	10,0	1,5

В литературе (см., например, [4]) возрастание скорости звука при уменьшении давления объясняется затруднением в возникновении вращательных состояний молекул и акустические данные используются для

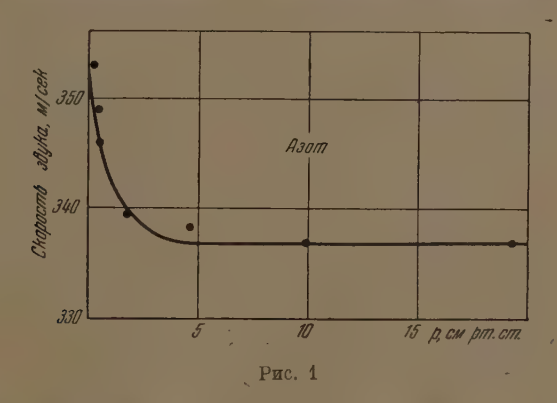


Рис. 1

определения времен релаксации вращательных состояний. Нам представляется подобное объяснение неоправданным по двум соображениям. Во-первых, физически непонятно, почему возникновение вращательных состояний может быть затруднено. При комнатной температуре для подобной задержки возникновения вращательных движений нет оснований.

Вторым и, как нам представляется, существенным возражением против такого объяснения является то обстоятельство, что зависимость скорости звука от давления более резко выражена у одноатомных газов, нежели у двухатомных. Применить же данное объяснение зависимости скорости звука от давления для одноатомных газов вообще нельзя, поскольку в последних отсутствуют вращательные движения молекул.

Необходимо дать такое объяснение этому явлению, которое было бы применимо во всех случаях, когда наблюдается зависимость скорости звука от давления. Нам представляется, что эту зависимость может объяснить указанное выше возникновение в исследуемом газе молекулярных комплексов со средней продолжительностью жизни τ. Скорость звука при

этом будет изменяться при изменении частоты звука в том случае, если период ультразвуковых колебаний будет иметь тот же порядок, что и средняя продолжительность существования молекулярного комплекса. Поскольку при распространении ультразвука в газах изменение частоты колебаний можно заменить обратным изменением давления газа, постольку же скорость звука оказывается зависящей от давления. При расчете можно предположить, что число комплексов x невелико по сравнению с общим числом молекул n. Это позволит считать реакцию образования комплексов реакцией первого порядка, характеризуемой константой скорости реакции k_1. Распад комплексов можно считать также реакцией первого порядка, характеризуемой некоторой иной константой скорости k_2. Уравнение реакции в этих условиях будет

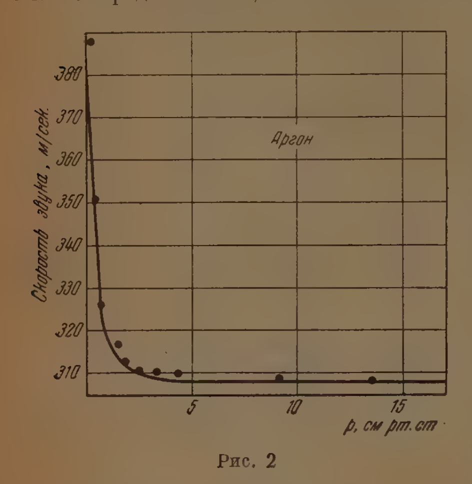


Рис. 2

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (n - x) - k_2 x, \quad (14)$$

где k_1 — константа скорости реакции образования комплексов, k_2 — константа скорости реакции их распада и n — начальная концентрация молекул.

Доля комплексов $\gamma = x/n$ в исследуемом газе в какой-либо момент времени t найдется из уравнения

$$\gamma = \frac{k_1}{k_1 + k_2} \left\{1 - e^{-(k_1+k_2)\,t}\right\}. \quad (15)$$

Равновесная концентрация комплексов γ_0 определится из соотношения

$$\gamma_0 = \frac{x_0}{n} = \frac{k_1}{k_1 + k_2}. \quad (16)$$

Практически значение x, равное x_0, достигается по прошествии некоторого времени t_0 от начала реакции, которое можно назвать временем установления равновесной концентрации комплексов.

При частотах, период которых близок ко времени установления равновесной концентрации комплексов, будет наблюдаться дисперсия скорости звука.

Как мы уже отмечали, изменение частоты можно заменить изменением давления газа. На рис. 1—6 изображено наблюдаемое на опыте изменение скорости звука в азоте, аргоне, воздухе, кислороде, водороде и дейтерии в зависимости от изменения давления газа. Пользуясь приведенными графиками и высказанными выше соображениями, можно определить значения k_1 и k_2 для различных газов. Для этой цели представим скорость звука в газе a уравнением

$$a = (1 - \gamma)\,\bar{c} + \gamma\,\bar{c}_к\,; \quad (17)$$

Таблица 4

Газ	$k_1 \cdot 10^{-7}$	$k_2 \cdot 10^{-7}$	$\tau_2 \cdot 10^{-9}$	z^*
Азот	2	11,3	8,85	270
Аргон	18	11,5	8,69	24
Кислород	84	5,2	19,0	580
Воздух	1,2	6,8	15,0	362
Водород	0,17	1,13	88,5	8450
Дейтерий	0,16	0,84	120	—

где $\overline{c}_к$ — скорость звука в газе, состоящем только из комплексов. В ориентировочном расчете можно принять $c_к = \overline{c}/\sqrt{2}$.

Пренебрегая при очень малых давлениях реакцией распада комплексов, можно по наклону касательной и экспериментальной кривой определить k_1. Уравнение (17) даст возможность вычислить γ. Зная последнюю величину, легко, пользуясь уравнением (15), определить k_2. Результаты подобных вычислений приведены в табл. 4.

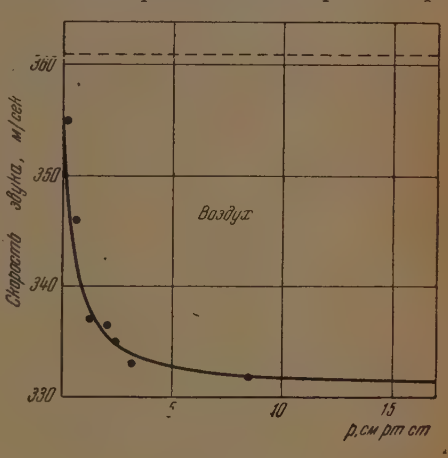


Рис. 3

Поскольку в расчете принято, что реакция распада комплексов мономолекулярна, величина, обратная константе реакции k_2, совпадает со средней продолжительностью жизни комплекса τ_2, величины которых приведены в четвертом столбце таблицы. Как можно заключить на основании рассмотрения соответствующих данных, средние продолжительности жизни молекулярных комплексов близки по величине для различных газов. Исключение составляют легкие газы — водород и дейтерий, для которых τ_2 на один порядок больше, чем для остальных газов. Следует отметить, что для легких газов теоретически рассчитанные кривые (сплошные линии на графиках) хуже согласуются с опытом, чем для других газов.

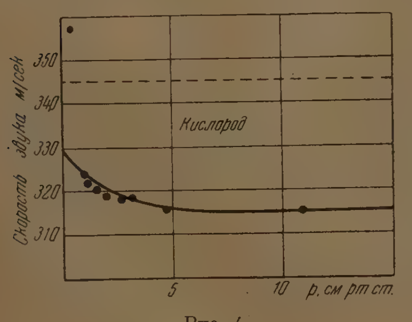


Рис. 4

Пользуясь найденными значениями k_1, можно вычислить число соударений z^*, которое приходится в среднем на один акт образования молекулярного комплекса. Найденные таким образом величины приведены также в табл. 4. Обращает на себя внимание малое число соударений, которое приходится на один акт образования комплекса в аргоне. Приходится допустить, что образование комплексов происходит более легко при соударениях атомов, чем при соударениях молекул. Из общего ряда цифр выделяется также очень большое число соударений, которое приходится на один акт образования комплекса в водороде, что может быть связано

с особенностями этой молекулы. На соответствующих графиках пунктирной линией изображены значения скоростей звука, вычисленных в предположении отсутствия вращательных движений молекул. Для большинства газов эти значения превосходят величины, наблюдаемые на опыте. Это обстоятельство указывает на то, что и при достигнутых малых давлениях еще не наблюдается задержки в возникновении вращательных движений молекул. Следует подчеркнуть, что наблюдаемая на опыте зависимость

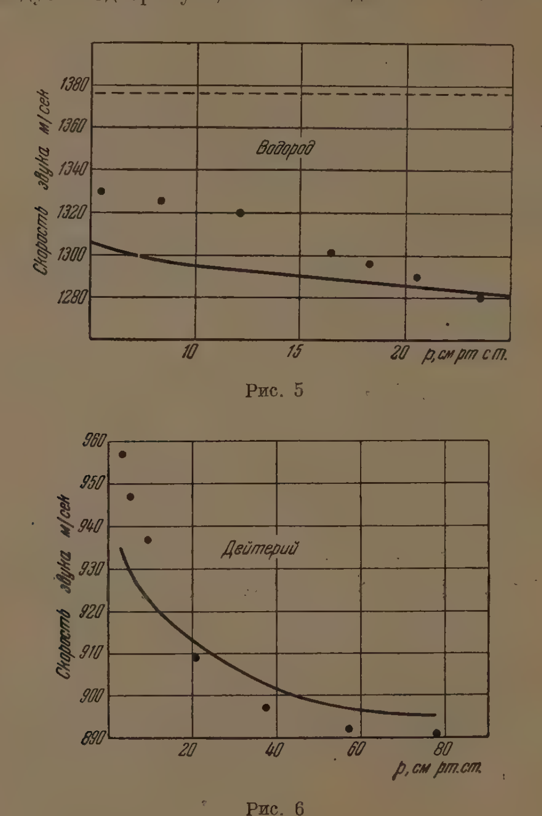


Рис. 5

Рис. 6

скорости звука от давления имеет практически один и тот же характер как для двухатомных газов, в которых могут возникать вращательные движения, так и для одноатомных газов, в которых вращательные движения не имеют места, что является дополнительным аргументом в пользу высказанных предположений о причине зависимости звука в газах от давления.

Выводы

1. Учет влияния неупругих соударений молекул газа на скорость распространения акустического импульса в нем позволяет получить на основании молекулярно-кинетической теории уравнение для скорости звука, сходное с тем, к которому приводит гидродинамика (13).

2. Наблюдаемая на опыте зависимость скорости звука от давления в области малых давлений заставляет предположить возникновение при

соударениях молекул молекулярных комплексов, существующих конечное время.

3. Опытные данные о скоростях звука при малых давлениях позволяют рассчитать константы скорости реакции образования молекулярных комплексов в газах, а также реакции их распада. На основании подобных данных были вычислены средние продолжительности жизни различных молекулярных комплексов. Как оказалось, эти величины имеют порядок 10^{-9} сек.

4. На основании акустических данных можно определить число соударений, приходящихся в различных газах на один акт образования молекулярного комплекса.

Поступила
10. II. 1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Ламб, Гидродинамика, 6-е изд. 1932, гл. X. Гостехтеоретизд., 1947.
2. Б. Б. Кудрявцев, Применение ультраакустических методов в практике физико-химических исследований, ГТТИ, 1952.
3. R. A. Boyer, Journ. Acoust. Soc. Amer., **23**, 176 1951.
4. A. J. Zmuda, Journ. Acoust. Soc., Amer., **23**, 472, 1951.
5. W. J. Thaler, Journ. Acoust. Soc. Amer., **24**, 15, 1952.
6. E. Stewart, L. Stewart, Journ. Acoust. Soc. Amer., **24**, 194, 1952.
7. L. F. Zartman, Journ. Acoust. Soc. Amer., **21**, 171, 1949.
8. M. Greenspan, Journ. Acoust. Soc. Amer., **22**, 568, 1950.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ АММИАКА ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ВЛИЯНИЕ ДВОЙНОГО МИНИМУМА НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ

И. Н. Годнев

К настоящему времени твердо установлено существование ряда молекул, имеющих несколько равнозначных равновесных конфигураций, разделенных потенциальным барьером конечной величины. Классическим примером является молекула NH_3, обладающая двумя равновесными конфигурациями (*а* и *б*, рис. 1), с барьером 2076 см$^{-1}$ (5,74 ккал/моль) [1].

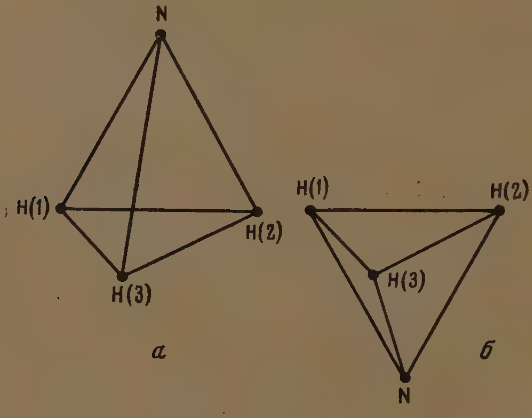


Рис. 1

Представляет интерес рассмотреть влияние двойного минимума на значения термодинамических функций газов. Кривые термодинамических функций осциллятора с двойным минимумом были построены Питцером [2], обсудившим с качественной стороны влияние двойного минимума на термодинамические функции газа при средних и высоких температурах. Существование двойного минимума при вычислении теплоемкости NH_3 в интервале температур 0—150° было принято во внимание Хаптом и Теллером [3] (см. также [4]), однако полной оценки влияния двойного минимума на термодинамические функции в широком интервале температур до сих пор сделано не было. С другой стороны, термодинамические функции газообразного аммиака при низких температурах, требующиеся для решения некоторых астрономических задач, не были до сих пор вычислены.

В настоящей работе выполнено точное вычисление теплоемкости и энтропии аммиака при низких температурах и количественное изучение влияния двойного минимума на его термодинамические функции в широком интервале температур. Выбор аммиака в качестве объекта исследо-

вания был вызван, с одной стороны, отсутствием данных по термодинамическим функциям при низких температурах и наличием достоверных молекулярных данных; с другой стороны, тем обстоятельством, что молекула NH_3 относится к числу молекул, имеющих сравнительно небольшой барьер, влияние которого может быть более значительным. Изучение влияния двойного минимума позволит решить вопрос о законности применения обычных методов вычисления термодинамических функций для молекул, содержащих водородную связь и имеющих несколько равновесных конфигураций, разделенных потенциальным барьером.

Для оценки влияния двойного минимума целесообразно определить разность

$$\Delta = F_1 - F_2, \tag{1}$$

где F_1 — значение термодинамической функции, вычисленной с учетом двойного минимума, а F_2 — значение этой функции, вычисленной для модели квазитвердой молекулы обычными методами, т. е. вычисленной в предположении бесконечно большого барьера.

Существование двойного минимума, как известно [1], приводит к расщеплению колебательных уровней энергии. Наибольшее расщепление наблюдается у колебания ν_2, соответствующего перемещению ядра азота относительно плоскости водородов, причем расщеплением остальных уровней можно пренебречь. Уровни энергии колебания ν_2 приведены в табл. 1 (см. Герцберг [1]).

Таблица 1

Уровни ν_2	Величина энергии, см$^{-1}$	Уровни ν_2	Величина энергии, см$^{-1}$
0_+	0	2_+	1597,4
0_-	0,66	2_-	1910
1_+	932,24	3_+	2380
1_-	968,08	3_-	2861

Учет влияния расщепления уровней на значения термодинамических функций при высоких температурах оказывается довольно простым. Несколько сложнее обстоит дело при низких температурах, где приходится применять метод непосредственного суммирования с учетом весов уровней и учетом существования спин-модификаций.

В случае бесконечно большого барьера молекула NH_3 будет иметь симметрию C_{3v} с симметрией вращения C_3. Молекула будет иметь два равных главных момента инерции и, следовательно, будет представлять симметричный волчок, уровни энергии вращения которого определяются выражением

$$\mathscr{E}_{\text{вр}} = \frac{h^2}{8\pi^2}\left[\frac{1}{I_B} j(j+1) + \left(\frac{1}{I_A} - \frac{1}{I_B}\right)K^2\right]. \tag{2}$$

Такой уровень будет вырожден $(2j+1)$ двукратно для $|K^2| \neq 0$ и $(2j+1)$-кратно для $K = 0$.

Определяя симметрию ядерных спин-функций молекулы NH_3, мы получим [5]:

$$D_{\text{яд. сп.}} = 4A + 2E, \tag{3}$$

откуда вытекает существование двух спин-модификаций [6] аммиака с относительным содержанием 1 : 1, как это было установлено Вилларсом и

Шульце [7], определившими веса уровней энергии, соответствующие этим модификациям. Значения весов уровней энергии твердой молекулы NH_3 приведены во втором столбце табл. 6.

Эти данные легко могут быть получены перемножением представления (3) на представления $D_{вр}$, для которых нами были предложены полные таблицы [8], с последующим отбором функций симметрии A.

Для вычисления термодинамических функций F_1 и F_2 [см. формулу (1)] при низких температурах нами был применен метод непосредственного суммирования, требующий вычисления выражений:

$$Q = \sum A = \sum_i P_i e^{-\mathscr{E}_i/kT}; \tag{4}$$

$$\sum B = \sum_i P_i \mathscr{E}_i e^{-\mathscr{E}_i/kT}, \tag{5}$$

$$\sum C = \sum_i P_i \mathscr{E}_i^2 e^{-\mathscr{E}_i/kT}. \tag{6}$$

Для вычисления теплоемкости и энтропии мы имеем

$$C_p = \frac{5}{2} R + \frac{R}{k^2T^2}\left[\frac{\Sigma C}{\Sigma A} - \left(\frac{\Sigma B}{\Sigma A}\right)^2\right], \tag{7}$$

$$S = R \ln \sum A + \frac{R}{kT}\frac{\Sigma B}{\Sigma A}. \tag{8}$$

Значения теплоемкости и энтропии для случая твердой молекулы NH_3 при низких температурах приведены в табл. 7 и 9.

Существование перехода ядра азота через барьер конечной величины повышает симметрию молекулы, добавляя к ней в среднем плоскость симметрии σ_h, существование которой можно было не принимать во внимание для бесконечно большого барьера. Средняя симметрия молекулы будет $C_{3v} \cdot \sigma_h \equiv D_{3h}$, вследствие чего мы должны пересмотреть определение весов уровней.

Симметрия вращения будет теперь не C_3, а D_3. Неприводимые представления групп D_3 и D_{3h} приведены в табл. 2 и 3.

Таблица 2

Неприводимые представления группы D_3

	E	$2C_3$	$3C_2$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	—1
E	2	—1	0

Полные волновые функции, описывающие состояние молекулы NH_3, должны иметь симметрию A_2, так как протоны подчиняются статистике Ферми — Дирака.

Для определения весов уровней энергии надо построить произведение представлений

$$D_{кол} \cdot D_{вр} \cdot D_{яд.\,сп} \tag{9}$$

и отобрать линейно независимые функции симметрии A_2, число которых и будет равно весу уровня.

Определим прежде всего симметрию функций $\Psi_{кол}$, описывающих колебательное движение ν_2. Волновая функция $\Psi_{кол}$ при отражении от

плоскости σ_h остается без изменения для подуровней 0_+, 1_+, 2_+, ... и меняет знак для подуровней 0_-, 1_-, 2_-, ... Принимая во внимание это свойство функции $\Psi_{кол}$, мы можем легко определить симметрию $\Psi_{кол}$ по отношению к группе $C_{3v} \cdot \sigma_h$. Мы получим для подуровней (+) и (—) табл. 4, откуда следует, что подуровень (+) по отношению к D_{3h} имеет симметрию A_1', а подуровень (—) — симметрию A_1''.

Таблица 3

Неприводимые представления группы D_{3h}

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$
A_1'	1	1	1	1	1	1
A_1''	1	1	1	—1	—1	—1
A_2'	1	1	—1	1	1	—1
A_2''	1	1	—1	—1	—1	1
E'	2	—1	0	2	—1	0
E''	2	—1	0	—2	1	0

Таблица 4

Симметрия $\Psi_{кол}$ по отношению к группе $C_{3v} \cdot \sigma_h \equiv D_{3h}$

	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	σ_h	$2C_3\sigma_h$	$3\sigma_v\sigma_h \equiv 3C_2$	Симметрия в обознач. непривод представл. группы D_{3h}
(+)	1	1	1	1	1	1	A_1'
(—)	1	1	1	—1	—1	—1	A_1''

Определяя симметрию этих функций по отношению к группе D_3, мы получим

$$\left.\begin{array}{l} A_1' \to A_1 \\ A_1'' \to A_2 \end{array}\right\} \qquad (10)$$

Симметрия ядерных спин-функций будет [5]

$$D_{яд.\ сп} = 4A_1 + 2E. \qquad (11)$$

Для температур ниже 200° K при определении термодинамических функций можно ограничиться рассмотрением только колебательных уровней $v_1 = 0$, $v_2 = 0_+, 0_-$, $v_3 = 0$, $v_4 = 0$. Симметрия колебательных состояний ν_1, ν_3 и ν_4 при $v_i = 0$ будет A_1. Симметрия волновых функций вра-

Таблица 5

Веса уровней энергии молекулы NH_3

	$v = 0_+$	$v = 0_-$
$K = 0$, I четное	0	$4(2j+1)$, модиф. A_1
$K = 0$, I нечетное	$4(2j+1)$, модиф. A_1	0
$\|K\|$ не делится на 3	$2(2j+1)$, модиф. E	$2(2j+1)$, модиф. E
$\|K\|$ делится на 3	$4(2j+1)$, модиф. A_1	$4(2j+1)$, модиф. A_1

щательного движения для группы D_3 и других групп приведена в нашей работе [8]. Перемножая представления (9) и отбирая линейно независимые функции симметрии A_2, мы получим веса уровней (табл. 5).

Эти веса приведены также в табл. 6 с указанием спин-модификации, которой они соответствуют.

Таблица 6

Таблица весов

Уровень энергии волчка	Вес и модификация без учета двойного минимума	v	Вес и модификация с учетом двойного минимума	Уровень энергии волчка	Вес и модификация без учета двойного минимума	v	Вес и модификация с учетом двойного минимума
0,0	A, 4	0_-	A_1, 4	4,1	E,36	0_+	E ,18
1,0	A,12	0_+	A_1,12			0_-	E ,18
1,1	E,12	0_+	E , 6	4,2	E,36	0_+	E ,18
		0_-	E , 6			0_-	E ,18
2,0	A,20	0_-	A_1,20	4,3	A,72	0_+	A_1,36
		0_+	E ,10			0_-	A_1,36
2,1	E,20	0_-	E ,10	4,4	E,36	0_+	E ,18
		0_+	E ,10			0_-	E ,18
2,2	E,20	0_-	E ,10	5,0	A,44	0_+	A_1,44
				5,1	E,44	0_+	E ,22
3,0	A,28	0_+	A_1,28			0_-	E ,22
3,1	E,28	0_+	E ,14	5,2	E,44	0_+	E ,22
		0_-	E ,14			0_-	E ,22
3,2	E,28	0_+	E ,14	5,3	A,88	0_+	A_1,44
		0_-	E ,14			0_-	A_1,44
3,3	A,56	0_+	A_1,28	5,4	E,44	0_+	E ,22
		0_-	A_1,28			0_-	E ,22
4,0	A,36	0_-	A_1,36	5,5	E,44	0_+	E ,22
						0_-	E ,22
					и т. д.		

Из сравнения второго и четвертого столбцов табл. 6 мы видим, что общее число уровней энергии остается без изменения, только происходит расщепление уровней. Энергия уровней типа 0_+ попрежнему будет определяться формулой (2), но для уровней 0_- мы получим

$$\mathscr{E} = \frac{h^2}{8\pi^2}\left[\frac{1}{I_B}\, j\,(j+1) + \left(\frac{1}{I_A} - \frac{1}{I_B}\right)K^2\right] + \Delta\mathscr{E}_0. \tag{12}$$

Применяя метод непосредственного суммирования, мы вычислили C_p и S отдельно двух спин-модификаций A_1 и E и равновесной смеси. Ре-

Таблица 7

Внутренняя теплоемкость газообразного NH_3 при низких температурах

T°K	Теплоемкость без учета двойного минимума			Теплоемкость с учетом двойного минимума			ΔC		
	A	E	Равновесная смесь	A_1	E	Равновесная смесь	$A_1 - A$	$E - E$	Равн.— Равн.
5	0,630	0,079	1,728	0,705	0,100	1,853	0,075	0,021	0,125
7	1,523	0,374	3,092	1,606	0,376	3,150	0,083	0,002	0,058
8	1,840	0,618	3,328	1,928	0,624	3,355	0,088	0,006	0,027
9	2,039	0,897	3,361	2,065	0,903	3,317	0,026	0,006	—0,044
10	2,150	1,180	3,300	2,145	1,184	3,226	0,005	0,004	—0,074
15	2,385	2,129	3,015	2,310	2,130	2,925	—0,075	0,001	—0,090
20	2,918	2,342	3,083	2,844	2,343	3,023	—0,074	0,001	—0,060
25	3,446	2,378	3,175	3,398	2,379	3,143	—0,048	0,001	—0,032
30	3,701	2,439	3,203	3,672	2,439	3,187	—0,029	0,000	—0,006
40	3,614	2,631	3,148	3,606	2,631	3,144	—0,008	0,000	—0,004
50	3,340	2,796	3,072	3,338	2,796	3,071	—0,002	0,000	—0,001
100	2,985	2,980	2,982	2,985	2,981	2,983	+0,000	0,001	+0,001

зультаты вычисления внутренних теплоемкостей с учетом и без учета двойного минимума приведены в табл. 7. В табл. 8 даны окончательные

Таблица 8

Полная теплоемкость C_p газообразного NH_3 при низких температурах

T°K	A_1	E	Равновесная смесь
5	5,671	5,066	6,819
7	6,572	5,342	8,116
8	6,894	5,590	8,321
9	7,021	5,869	8,283
10	7,111	6,150	8,192
15	7,276	7,093	7,891
20	7,810	7,309	7,989
25	8,364	7,345	8,109
30	8,638	7,405	8,153
40	8,572	7,597	8,110
50	8,304	7,762	8,037
100	7,951	7,947	7,949

значения полных теплоемкостей спин-модификаций и равновесной смеси NH_3. Зависимость теплоемкости C_p от температуры представлена на рис. 9.

В табл. 9 приведена энтропия внутренних движений молекулы с учетом спина протонов. Для получения полной энтропии к данным табл. 9 надо прибавить энтропию поступательного движения и энтропию спина ядра азота $R \ln 3$; для получения практической энтропии нужно к данным табл. 9 прибавить энтропию поступательного движения и вычесть $R \ln 2^3$.

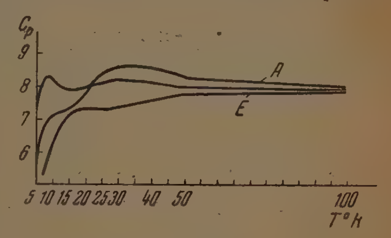


Рис. 2

Данные табл. 7 и 9 позволяют определить влияние двойного минимума при низких температурах. Для этой цели нужно вычислить разности

$$\Delta C = C_1 - C_2 \quad (13)$$

$$\Delta S = S_1 - S_2. \quad (14)$$

Таблица 9

Внутренняя энтропия газообразного NH_3 при низких температурах

T°K	Энтропия без учета двойного минимума: A	E	Равновесная смесь	Энтропия с учетом двойного минимума: A_1	E	Равновесная смесь	ΔS: $A_1 - A$	E − E	Равн. — Равн.
5	2,884	4,943	3,186	2,907	4,934	3,232	0,023	—0,009	0,046
8	3,467	5,070	4,448	3,530	5,067	4,448	0,063	—0,003	0,000
10	3,918	5,269	5,195	3,987	5,278	5,271	0,069	+0,009	0,076
15	4,833	5,959	6,510	4,881	5,956	6,502	0,048	—0,003	—0,008
20	5,586	6,610	7,337	5,611	6,610	7,354	0,025	0,000	0,017
25	6,298	7,137	8,036	6,311	7,133	8,042	0,013	—0,004	0,006
30	6,954	7,575	8,618	6,959	7,575	8,621	0,005	0,000	0,003
40	8,018	8,302	9,534	8,019	8,302	9,534	0,001	0,000	0,000
50	8,795	8,908	10,228	8,795	8,908	10,228	0,000	0,000	0,000
100	10,935	10,937	12,313	10,935	10,937	12,313	0,000	0,000	0,000

Эти разности приведены в последних столбцах табл. 7 и 9. Из этих данных следует, что влияние барьера оказывается весьма малым.

Для определения влияния двойного минимума при температурах выше 200° K можно не применять метод непосредственного суммирования. Мы имеем

$$\sum A = e^{-\frac{0}{kT}}\begin{pmatrix}\text{сумма по вращ.}\\ \text{состояниям } 0_+\end{pmatrix} + e^{-\frac{\Delta\mathcal{E}_0}{kT}}\begin{pmatrix}\text{сумма по вращ.}\\ \text{состояниям } 0_-\end{pmatrix} + e^{-\frac{\mathcal{E}_1}{kT}}\begin{pmatrix}\text{сумма по вращ.}\\ \text{состояниям } 1_+\end{pmatrix} + e^{-\frac{\mathcal{E}_1+\Delta\mathcal{E}_1}{kT}}\begin{pmatrix}\text{сумма по вращ.}\\ \text{состояниям } 1_-\end{pmatrix} + \cdots \quad (15)$$

При температурах выше 200° K суммы, стоящие в скобках, оказываются равными. Обозначая их через $\Sigma A'$, мы получим

$$\sum A = \sum A'\left[e^{-\frac{0}{kT}} + e^{-\frac{\Delta\mathcal{E}_0}{kT}} + e^{-\frac{\mathcal{E}_1}{kT}} + e^{-\frac{\mathcal{E}_1+\Delta\mathcal{E}_1}{kT}} + \cdots\right]. \quad (16)$$

Так при 100° K $\Sigma A'$ уровня 0_+ равна 28,247, и для уровня 0_- она будет 28,247.

Формула (16) позволяет выполнить учет влияния двойного минимума при температурах выше 200° K без рассмотрения вращательных состояний, применяя метод непосредственного суммирования только к колебательным состояниям. При этом из натурального логарифма суммы по состояниям, вычисленной по колебательным уровням, при вычислении термодинамических функций нужно вычесть $R \ln 2$. Значения энергии колебаний приведены в табл. 1. Для более высоких уровней была взята система равноотстоящих уровней с расстоянием $\nu_2/2 = 475$ см$^{-1}$. Результаты вычислений разностей (13) и (14) приведены в табл. 10.

Таблица 10

Влияние двойного минимума при средних и высоких температурах

T°K	ΔC	ΔS
200	0,001	0,000
300	0,02	0,01
500	0,10	0,03
700	0,12	0,07
900	0,10	0,10
1000	0,08	0,11

Влияние двойного минимума на теплоемкость в широком интервале температур изображено на рис. 3.

При температурах выше 300° K для $\Sigma A'$ можно применить классическое выражение

$$Q_{\text{вр}} = \frac{Q_{\text{класс}}}{3}. \quad (17)$$

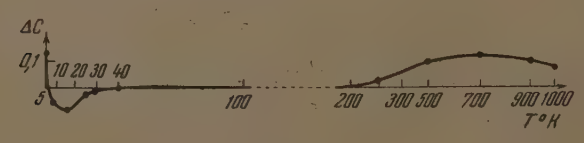


Рис. 3

Принимая во внимание, что $\Sigma A'$ берется приблизительно по половине всех вращательных состояний твердой молекулы [см. формулу (15) и табл. 6], мы получим

$$\sum A' = \frac{Q_{\text{вр}}}{2} = \frac{Q_{\text{класс}}}{6} \quad (18)$$

и

$$\sum A = \frac{Q_{\text{класс}}}{6} Q_{\text{кол. осц. с дв. мин}} \approx \frac{Q_{\text{класс}}}{3} Q_{\text{гарм. осц.}}, \qquad (19)$$

что оправдывает законность рассмотрения двух чисел симметрии 6 и 3, приводящих приблизительно к одинаковым результатам. Влияние двойного минимума при высоких температурах оказывается также слабым. При средних температурах, когда первый вибрационный уровень 1_+ и 1_- еще не возбужден, влияние оказывается совершенно ничтожным.

Таким образом, из данных работы следует, что при вычислении термодинамических функций молекул, содержащих водородную связь, например димера муравьиной кислоты и других, имеющих сравнительно большой потенциальный барьер, можно применять обычные методы, разработанные для квазитвердых молекул.

Выражаю благодарность Н. И. Набилковой за помощь при проведении ряда вычислений при выполнении данной работы.

Выводы

1. Исследован вопрос о влиянии двойного минимума на термодинамические функции аммиака в широком интервале температур. Показано, что это влияние оказывается незначительным.

2. Выполнено вычисление теплоемкости и энтропии спин-модификаций аммиака и их равновесной смеси при низких температурах.

3. Из данных работы следует, что при вычислении термодинамических функций молекул, содержащих водородную связь, при условии существования сравнительно большого потенциального барьера, можно применять обычные методы вычисления термодинамических функций.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
16. II. 1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Герцберг, Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул, ИИЛ, 1949.
2. K. S. Pitzer, Journ. Chem. Phys., 7, 251, 1939.
3. R. F. Haupt a. E. Teller, Journ. Chem. Phys., 7, 925, 1939.
4. C. C. Stephenson a. H. O. McMachon, Journ. Am. Chem. Soc., 61, 437, 1939.
5. И. Н. Годнев, ДАН, 43, 202, 1944; ДАН, 48, 264, 1945.
6. И. Н. Годнев, Журн. физ. химии, 19, 637, 1945.
7. D. S. Villars a. G. Schultze, Phys. Rev., 38, 998, 1931.
8. И. Н. Годнев, Журн. физ. химии, 20, 897, 1946.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ И ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ПЛАТИНЕ

I. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ НА СКОРОСТЬ ГИДРИРОВАНИЯ

Л. И. Антропов и Т. И. Почекаева

Известно, что при жидкофазном каталитическом гидрировании органических веществ природа растворителя играет существенную роль. Это было отмечено еще в работах С. А. Фокина [1], который, в частности, отмечал следующее: «К растворителям, как кажется, Pt тоже относится не безразлично. Лучшими нужно признать: воду, спирты, растворимые в воде, серный эфир, растворимые в воде кислоты. Менее удачными для дела — погоны нефти, ароматические углеводороды, высшие спирты и кислоты».

В исследованиях Ю. С. Залкинда и Л. В. Пищиковой [2] было найдено, что константы скорости гидрирования некоторых ненасыщенных гликолей в присутствии палладиевого катализатора заметно изменяются при переходе от одного растворителя к другому. Явно выраженную зависимость скорости гидрирования различных азинов от свойств растворителя констатировал К. А. Тайпале [3]. Роль растворителя отмечалась также и в ряде других работ [4], однако этот вопрос не был подвергнут систематическому количественному исследованию и не получил более или менее удовлетворительного истолкования, несмотря на обилие различных гипотез. Так, отмечалось [3, 4], что наряду с различной растворяющей способностью по отношению к данному органическому соединению растворитель может изменять скорость каталитического гидрирования за счет образования различных комплексов с гидрируемым веществом, с катализатором и водородом, за счет различного смачивания поверхности катализатора, за счет изменений условий диффузии, благодаря различным величинам вязкости, показателя преломления, диэлектрической постоянной, влияющей на степень диссоциации, и т. д.

Настоящие исследования были поставлены с целью получения опытных данных, которые позволили бы выяснить характер влияния диэлектрической постоянной растворителя на скорость гидрирования.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Гидрированию подвергался химически чистый аллиловый спирт. В качестве растворителей были использованы жидкости с различными диэлектрическими постоянными: диоксан, уксусная кислота, этиловый спирт, метиловый спирт, вода, а также смеси воды с диоксаном и этиловым спиртом. Все растворители были химически чистыми препаратами; этиловый спирт абсолютировался с металлическим натрием и перегонялся; перегонке подвергался также метиловый спирт; к уксусной кислоте для полного связывания воды добавлялся уксусный ангидрид. Катализатором служила платинированная платиновая сетка. Платинирование производилось перед каждым опытом в течение одного часа в 2%-ном растворе платинохлористоводородной кислоты, в отсутствии солей свинца.

Гидрирование осуществлялось электролитическим водородом при атмосферном давлении и комнатной температуре. Водород освобождался

от следов кислорода, углекислого газа, влаги и соединений серы пропусканием его через специальные поглотители и затем поступал в газовые бюретки. Для подачи водорода и измерения скорости его поглощения использовалась система из двух бюреток, наполненных химически очищенной и перегнанной в вакууме ртутью. Общая схема установки (без электрической части) приведена на рис. 1; на рис. 2 дано изображение сосуда-

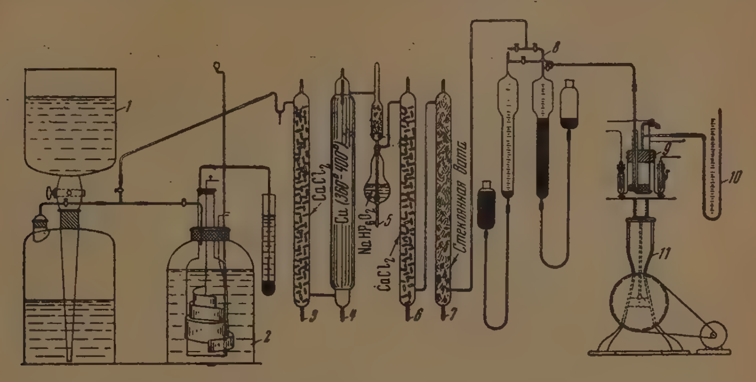


Рис. 1. Общая схема установки (без электрической части). *1* — газометр; *2* — электролизер для получения водорода; *3, 4, 5, 6, 7* — поглотительные сосуды; *8* — газовые бюретки; *9* — сосуд-реактор; *10* — водяной манометр; *11* — встряхиватель

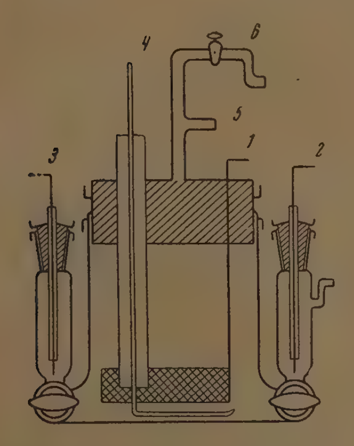


Рис. 2. Сосуд-реактор. *1*—платинированная платиновая сетка электрод-катализатор; *2* — противоэлектрод; *3* — электрод сравнения; *4* — трубка для подачи водорода; *5* — отросток к манометру; *6* — трубка для выхода газа

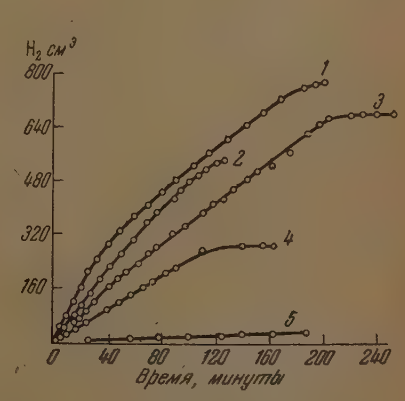


Рис. 3. Ход гидрирования аллилового спирта в чистых растворителях. *1* — метиловом спирте; *2* — этиловом спирте; *3* — уксусной кислоте; *4* — диоксане; *5* — воде

реактора. В сосуд-реактор вводился растворитель (обычно 60 мл) и катализатор, пропускался ток водорода до насыщения растворителя и катализатора, добавлялся аллиловый спирт в таком количестве, чтобы его молярная доля всегда составляла 0,023, и производилось гидрирование при 500—600 встряхиваниях реакционного сосуда в минуту.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ

На рис. 3 и 4 дано графическое изображение хода гидрирования аллилового спирта в чистых (рис. 3) и смешанных (рис. 4) растворителях. По оси ординат отложены куб. сантиметры поглощенного водорода (после приведения к нормальным условиям), по оси абсцисс—время в минутах, считая

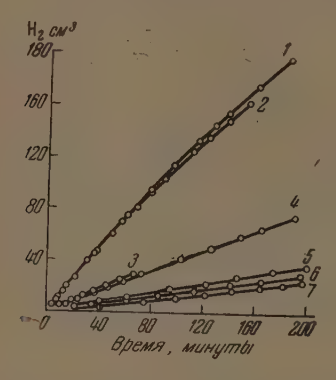


Рис. 4. Ход гидрирования аллилового спирта в смешанных растворителях; а) этиловый спирт + вода: *1* — состав I, *3* — состав II; *6* — состав III; б) диоксан + вода: *2* — состав I, *4* — состав II, *5* — состав III, *7* — состав IV

от начала опыта. Как следует из кривых, скорость гидрирования при переходе от одного растворителя к другому меняется в широких пределах. Расчеты показывают, что реакция гидрирования в большинстве растворителей протекает по уравнению дробного порядка, близкого к нулевому*. Достаточно точную характеристику скоростей реакций в различных растворителях можно дать при помощи величины, обратной времени полураспада ($\tau_{1/2}$). Значения величин, обратных времени полураспада, и их логарифмов приведены в табл. 1, наряду с величинами диэлектрических постоянных (D) применявшихся растворителей.

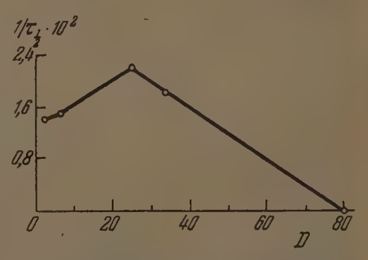


Рис. 5. Зависимость между скоростью гидрирования и диэлектрической постоянной чистых растворителей

Если графически изобразить, используя данные табл. 1, зависимость между скоростью гидрирования и диэлектрической постоянной чистых растворителей, то получается кривая (рис. 5) с явно выраженным максимумом**. На эту кривую не укладываются, однако, результаты опытов, проведенных со смешанными растворителями. В последних наблюдается постепенное возрастание скорости гидрирования при переходе от чистой воды к диоксану (рис. 6) или к этиловому спирту (рис. 7). Скорость реакции в присутствии воды ниже, чем в чистых растворителях с такой же приблизительно диэлектрической постоянной, что и у смешанного растворителя. Так, например, скорость гидрирования в смеси диоксан — вода, с диэлектрической постоянной равной 25,5 (состав II), приблизительно в 25 раз меньше, чем в этиловом спирте (D = 25,0). Если же результаты

---

* В некоторых растворителях большее постоянство константы скорости реакции достигается при использовании уравнения реакции первого порядка.

** Следует отметить, что такой же характер кривой получается, если вместо величин, обратных времени полураспада, пользоваться значениями констант скоростей, рассчитанных по уравнению реакции первого порядка.

Таблица 1

Растворитель	D	$\lg D$	$\frac{1}{\tau_{1/2}}$	$-\lg\frac{1}{\tau_{1/2}}$
Диоксан	2,2	0,34	$1,4\cdot10^{-2}$	1,85
Уксусная кислота	7,1	0,85	$1,5\cdot10^{-2}$	1,81
Этиловый спирт	25,0	1,40	$2,2\cdot10^{-2}$	1,65
Метиловый спирт	33,7	1,53	$1,8\cdot10^{-2}$	1,74
Вода	80,0	1,90	$1,2\cdot10^{-4}$	3,92
Вода + диоксан				
Состав I, $N_{H_2O}=0,392$	6,5	0,81	$4,0\cdot10^{-3}$	2,39
» II, $N_{H_2O}=0,760$	25,5	1,41	$9,2\cdot10^{-4}$	3,03
» III, $N_{H_2O}=0,834$	34,6	1,54	$3,0\cdot10^{-4}$	3,51
» IV, $N_{H_2O}=0,917$	52,0	1,70	$2,2\cdot10^{-4}$	3,65
Вода + этиловый спирт				
Состав I, $N_{H_2O}=0,400$	33,8	1,53	$2,6\cdot10^{-3}$	2,58
» II, $N_{H_2O}=0,600$	41,4	1,62	$9,7\cdot10^{-4}$	3,01
» III, $N_{H_2O}=0,800$	54,0	1,73	$2,6\cdot10^{-4}$	3,58

опытов представить в логарифмических координатах, то становится возможным всю совокупность опытных данных охватить при помощи одного графика, изображенного на рис. 8 (кривая *1*). Здесь жирная линия, соединяющая зачерненные точки, отвечает изменению скорости каталитиче-

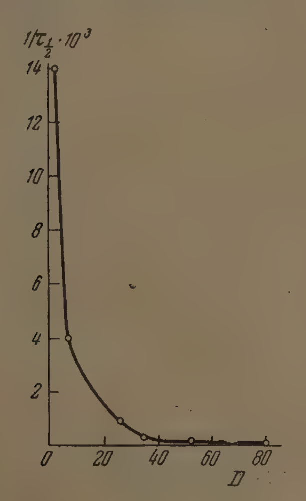


Рис. 6. Зависимось между скоростью гидрирования аллилового спирта и диэлектрической постоянной смешанного растворителя: диоксан + вода

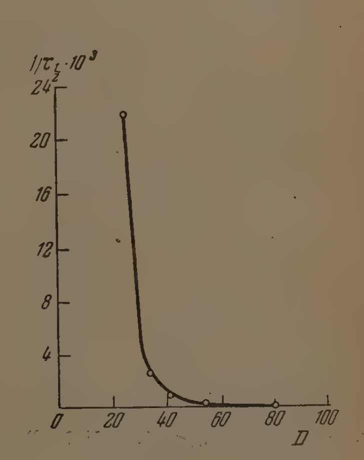


Рис. 7. Зависимость между скоростью гидрирования аллилового спирта и диэлектрической постоянной смешанного растворителя: этиловый спирт + вода

ского гидрирования аллилового спирта при переходе от одного чистого растворителя к другому. Максимум кривой соответствует этиловому спирту, диэлектрическая постоянная которого (25) близка к диэлектрической постоянной подвергаемого восстановлению аллилового спирта (21). Скорость гидрирования для смешанного растворителя любого состава поме-

щается на прямой, соединяющей точки, отвечающие двум чистым растворителям. Таким образом, если известны скорости гидрирования аллилового спирта в двух растворителях, то можно рассчитать скорость гидрирования в их смеси любого состава.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ литературных данных показывает, что в случае гидрирования других органических соединений на платиновых и палладиевых катализаторах скорость реакции также зависит от диэлектрической постоянной растворителя и оказывается максимальной при определенном ее значении. Величина диэлектрической постоянной, отвечающая наибольшей скорости гидрирования, не является, однако, неизменной, а зависит от природы восстанавливаемого вещества. Так, если величины констант скоростей гидрирования тетраметилбутиндиола, найденные Ю. С. Залкиндом и Л. В. Пищиковой [2], нанести в логарифмических координатах против значений диэлектрических постоянных применявшихся растворителей, то получается кривая (рис. 8, кривая *2*) с максимумом, лежащим при диэлектрической постоянной, равной 33,7 (метиловый спирт). Кривая построена всего лишь по трем точкам, но наличие максимума является несомненным, особенно, если учесть, что гидрирование в ацетоне ($D = 21{,}3$), изобутиловом ($D = 18{,}7$) и изоамиловом ($D = 15{,}3$) спиртах (растворителях с диэлектрической постоянной, меньшей чем у этилового спирта) идет по указанию авторов значительно медленнее. Максимум кривой *2* сдвинут, по сравнению с кривой *1*, в сторону больших диэлектрических постоянных; в то же время диэлектрическая постоянная тетрабутиндиола должна быть выше, чем у аллилового спирта*. На рис. 9 в координатах $\lg \frac{1}{\tau^1/_2} - \lg D$ изображена кривая, построенная на основании опытов К. А. Тайпале [3] по каталитическому восстановлению азинов на платиновом катализаторе. Величины констант являются относительными, так как опыты для каждого из азинов проводились не во всех изученных автором растворителях: за единицу выбрана константа скорости гидрирования в этиловом эфире. Использование не истинных, а относительных констант скоростей, позволяющее включить в рассмотрение все растворители, является в данном случае вполне допустимым, так как для всех азинов отношение констант скоростей в различных растворителях оказывается, несмотря на их различие по абсолютной величине, примерно постоянным. Здесь также получается кривая с максимумом, но наибольшая скорость гидрирования наблюдается в растворителе с меньшей диэлектрической постоянной ($D = 7{,}14$) — уксусной кислоте. Диэлектрические

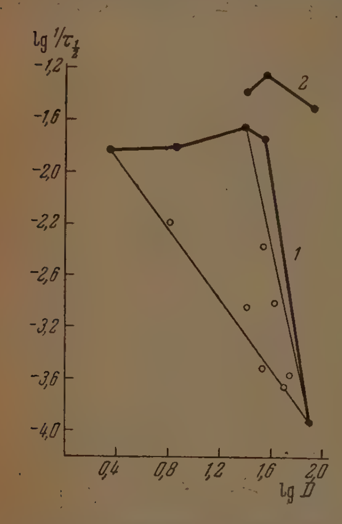


Рис. 8. Зависимость скорости гидрирования от диэлектрической постоянной растворителя. *1* — по нашим данным для аллилового спира; *2* — по данным Ю. С. Залкинда и Л. В. Пищиковой [2] для тетраметилбутиндиола

* Это следует из того, что у гликолей диэлектрическая постоянная выше по сравнению с одноатомными спиртами; так, у этандиола $D = 41{,}2$, а у этанола $D = 25{,}0$. Кроме того, хотя в гомологическом ряду диэлектрическая постоянная падает с увеличением молекулярного веса, но переход от насыщенного соединения к ненасыщенному вызывает ее рост [5].

постоянные исследованных К. А. Тайпале азинов неизвестны, но они должны быть, судя по малой величине дипольного момента, характерного для этих соединений (например, для тетраметилпиразина он составляет всего лишь $0{,}4 \cdot 10^{-18}$ эл. ст. ед.), весьма низкими. Скорости гидрирования азинов в смешанных растворителях лежат, по данным того же автора, между значениями скоростей гидрирования в чистых растворителях, хотя и не укладываются на прямую, соединяющую точки, соответствующие исходным чистым растворителям.

Таким образом, как из наших, так и из литературных данных вытекает следующая закономерность:

Скорость гидрирования органических веществ на платиновых, палладиевых и, вероятно, на никелевых катализаторах является функцией диэлектрической постоянной растворителя. Эта зависимость выражается кривой с максимумом, положение которого отвечает растворителю с диэлектрической постоянной, близкой к диэлектрической постоянной гидрируемого соединения.

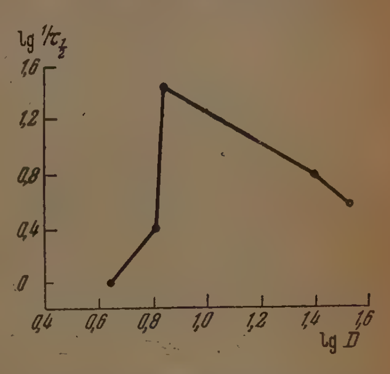


Рис. 9. Зависимость скорости гидрирования азинов от диэлектрической постоянной растворителя по данным К. А. Тайпале [3]

Скорости реакции восстановления в смешанных растворителях являются промежуточными между скоростями гидрирования в соответствующих чистых растворителях. Однако они не укладываются на кривую, выражающую зависимость скорости реакции от диэлектрической постоянной чистых растворителей, а смещены в сторону одного из них. В некоторых частных случаях значения констант скоростей в смешанных растворителях попадают на прямую, соединяющую в логарифмических координатах точки, отвечающие исходным растворителям.

Найденной закономерности можно дать следующее качественное истолкование, основанное на сопоставлении значений нулевой точки металла катализатора и потенциала, который устанавливается в ходе реакции [6—8]. Как было показано в ряде работ, каталитическое и электролитическое [9] гидрирование на платине протекает за счет атомов водорода, адсорбированных поверхностью металла. Гидрированию повергаются адсорбированные катализатором молекулы органического вещества. На это указывают как отмеченный М. С. Платоновым [10] параллелизм между скоростью восстановления и адсорбционной способностью гидрируемого вещества, так и обнаруживаемый в ряде случаев дробный или нулевой порядок реакции [7]. Концентрация обоих участников реакции будет зависеть при прочих равных условиях от потенциала на границе катализатор—раствор. Если его значение заметно смещено относительно нулевой точки катализатора, то увеличение диэлектрической постоянной растворителя будет приводить к уменьшению поверхностной концентрации восстанавливаемого вещества. В растворителях с диэлектрической постоянной, значительно более высокой, чем у гидрируемого соединения, молекулы последнего будут вытесняться из пограничного слоя и замещаться более полярными молекулами растворителя. Скорость реакции в этом случае может упасть до очень малой величины, в пределе до нуля. Если бы роль диэлектрической постоянной растворителя сводилась только к изменению величины поверхностной концентрации восстанавливаемого вещества, то следовало бы ожидать непрерывного повышения скорости реакции гидрирования с ее уменьшением. Однако необходимо иметь в виду, что при низких диэлектрических постоянных растворителя возрастает сте-

пень ориентации адсорбированных молекул гидрируемого вещества, в результате чего связи или группы, способные к восстановлению, могут оказаться вне сферы действия адсорбированного атомарного водорода, что приведет к уменьшению скорости гидрирования. Помимо того, при низких диэлектрических постоянных растворителя скорость реакции может упасть за счет затруднений, связанных с удалением адсорбированных продуктов гидрирования, что будет выключать часть активной поверхности катализатора. Таким образом, следует ожидать существование некоторой оптимальной величины диэлектрической постоянной растворителя, обеспечивающей наибольшую скорость гидрирования. Положение этого оптимума связано с диэлектрической постоянной гидрируемого соединения и должно изменяться параллельно с изменением последней, так как вытеснение более полярных молекул восстанавливаемого вещества из двойного слоя может иметь место лишь при больших значениях диэлектрической постоянной растворителя.

Отступления, наблюдающиеся в случае смешанных растворителей, могут быть связаны, вероятно, с различием величины диэлектрической постоянной в глубине раствора и в пограничном слое катализатор — раствор. Величина диэлектрической постоянной будет сдвинута за счет специфической адсорбции одного из растворителей в сторону растворов с большим содержанием этого компонента. Подобные соотношения осуществляются, повидимому, для большинства реакций гидрирования, проводимых с платиновыми, палладиевыми и, вероятно, никелевыми катализаторами. Для платины, например, потенциал нулевого заряда в водородной атмосфере лежит около +0,28 V, потенциалы же, отвечающие реакции гидрирования, обычно более отрицательны. Это смещение рабочего потенциала относительно нулевой точки платины и обуславливает, как было отмечено выше, появление максимума на кривой скорость гидрирования — диэлектрическая постоянная растворителя*.

В тех случаях, когда процесс восстановления протекает при потенциалах, близких к нулевой точке металла, увеличение диэлектрической постоянной растворителя не должно приводить к снижению поверхностной концентрации гидрируемого органического соединения. Переход к растворителю с большей диэлектрической постоянной будет поэтому обычно способствовать повышению скорости реакции гидрирования. Подобные соотношения наблюдаются, например, при электролитическом восстановлении органических веществ на свинцовом катоде [12].

ВЫВОДЫ

1. Исследовано гидрирование аллилового спирта на платиновом катализаторе как в чистых (диоксан, уксусная кислота, этиловый спирт, метиловый спирт, вода), так и в смешанных (диоксан — вода, этиловый спирт — вода) растворителях.

2. Установлено, что скорость гидрирования зависит от диэлектрической постоянной и является наибольшей в этиловом спирте — растворителе с диэлектрической постоянной, близкой к диэлектрической постоянной аллилового спирта.

3. На основе анализа литературного материала показано, что подобная же закономерность наблюдается и для других органических веществ как на платиновых, так и на палладиевых катализаторах, причем максимум кривой скорость реакции — диэлектрическая постоянная раствори-

* Следует заметить, что при приближении рабочих потенциалов к нулевой точке платины, наряду с повышением поверхностной концентрации органического вещества, будет, как это следует из кривых заряжения [11], падать концентрация другого участника реакции гидрирования — адсорбированного атомарного водорода. Следовательно, кроме некоторого оптимального значения диэлектрической постоянной должно существовать и оптимальное значение потенциала.

теля смещается в сторону бо́льших или меньших значений последней, в зависимости от величины диэлектрической постоянной гидрируемых соединений.

4. На основе учета положения нулевой точки металла катализатора дано качественное истолкование найденной закономерности.

5. Высказаны предположения о причинах отклонения скоростей реакции гидрирования от найденной закономерности в случае применения смешанных растворителей.

Новочеркасский политехнический институт им. С. Орджоникидзе

Поступила 21. II. 1953

ЛИТЕРАТУРА

1. С. А. Фокин, ЖРФ-ХО, **40**, 276, 1908.
2. Ю. С. Залкинд и Л. В. Пищикова, ЖРФ-ХО, **46**, 1527, 1914.
3. К. А. Тайпале, ЖРФ-ХО, **57**, 485, 1925.
4. С. Беркман, Д. Моррель, Г. Эглофф, Катализ в неорганической и органической химии, Гостоптехиздат, 1949, т. I, стр. 681—682.
5. Д. К. Добросердов, ЖРФ-ХО, **43**, 73, 1911.
6. Л. И. Антропов, Журн. физ. химии, **24**, 1428, 1950.
7. Д. В. Сокольский и В. А. Друзь, Журн. физ. химии, **26**, 364, 1952.
8. Н. Г. Пермитина и А. И. Шлыгин, Журн. физ. химии, **26**, 874, 956, 1952.
9. Н. Т. Ваграмян и Л. И. Антропов, Журн. физ. химии, **25**, 419, 1951.
10. М. С. Платонов, ЖРФ-ХО, **61**, 1055, 1929.
11. А. И. Фрумкин и А. И. Шлыгин, Изв. АН СССР, ОХН, 773, 1935
12. W. France, A. Turk, Journ. Phys. Chem. **53**, 482, 1949.

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ФОРМАЛЬДЕГИДА КАК АВТОКАТАЛИТИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС

М. А. Лошкарев и А. И. Черников

Полярографическое поведение формальдегида отличается интересными особенностями: аномально низкой величиной предельного тока и резким влиянием на последний температуры и состава электролита — фона. Эти особенности привлекли внимание ряда исследователей [1—4]. Полярографическое изучение формальдегида привело к выяснению некоторых вопросов, которые имеют общее значение для кинетики электродного восстановления органических веществ.

Электродное восстановление формальдегида протекает с образованием в качестве основного продукта метанола:

$$H_2CO + 2e + 2H_2O \rightarrow H_3COH + 2OH'. \qquad (1)$$

Полярографические особенности восстановления формальдегида, ранее объяснявшиеся [1] полимеризацией формальдегида в водных растворах, впервые М. Б. Нейманом и др. [2] были объяснены равновесием в этих растворах между гидратированной и негидратированной формами формальдегида. В работах Веселы и Брдичка [3] и Бибера и Трюмплера [4] рассмотрена кинетика восстановления формальдегида. При увеличении скорости реакции (1) равновесие между активной негидратированной формой формальдегида и его неактивной гидратированной формой

$$H_2C(OH)_2 \rightleftarrows H_2CO + H_2O \qquad (2)$$

в приэлектродном слое нарушается и предельный ток становится равным сумме обычного диффузионного тока и «тока пополнения»:

$$i_{\text{пред}} = i^{\text{дифф}} + i_{\text{пополн}}. \qquad (3)$$

На основании этого представления, а также учета существования в растворе равновесия:

$$H_2C(OH)_2 \rightleftarrows H_2C\begin{matrix} O^- \\ OH \end{matrix} + H^+, \qquad (4)$$

Бибером и Трюмплером было выведено уравнение:

$$i_{\text{пред}} = \frac{[H^+]}{[H^+][k'' + 1] + k_s}\left(k^*k'' + \frac{k^*k_1}{k^* + k_1}\right)(H_2CO)_a, \qquad (5)$$

$$k'' = \frac{[H_2CO]}{[H_2C(OH)_2]}; \quad k_s = \frac{\left[H_2C\begin{matrix} O^- \\ OH \end{matrix}\right][H^+]}{[H_2C(OH)_2]};$$

k^* — константа капилляра, k_1 — константа скорости реакции $H_2C(OH)_2 \rightarrow$ $\rightarrow H_2CO + H_2O$, а $(H_2CO)_a$ — аналитическая концентрация формальдегида.

В работе Веселы и Брдичка сделано предположение, что ввиду малой концентрации активной формы в растворе, $i_{пред}$ можно приравнять $i_{пополн}$ или $i_{кинет}$. Тогда

$$i_{кинет} = \frac{a\,[H^+]^{1/2}}{[H^+] + K_a + a\,[H^+]^{1/2} + aK_a\,[H^+]^{-1/2}}\, i_{дифф}, \qquad (6)$$

где a — $0{,}573\sqrt{k \cdot K_h}$; K_a — константа кислотной диссоциации $H_2C(OH)_2$; k — константа скорости дегидратации; K_h — константа равновесия процесса гидратации — дегидратации. Реакция $H_2C(OH)_2 \rightarrow H_2CO + H_2O$ ускоряется OH'-ионами, и их действие формально определено как каталитическое.

Бибером и Трюмплером найдено также более слабое каталитическое действие H^+-ионов.

Настоящая работа посвящена дальнейшему изучению кинетики восстановления формальдегида.

Влияние концентрации формальдегида и фона на предельный ток

Исследователи, имевшие целью установить условия количественного полярографического анализа, естественно, сосредоточивали свое внимание на тех случаях, когда соблюдается линейная зависимость величины предельного тока от концентрации восстанавливающегося вещества. Для этой цели интерес представляла область низких концентраций.

Опыты, охватывающие несколько более высокие, чем подвергавшиеся изучению для аналитических целей, концентрации формальдегида, установили, что линейная зависимость между концентрацией формальдегида и величиной предельного тока может быть принята лишь до концентраций порядка 0,1 моль/л.

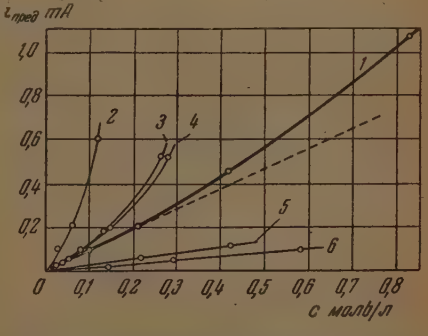


Рис. 1. Зависимость предельного тока восстановления формальдегида от его концентрации в буферных и небуферных растворах. 1 — 0,5 N Na_2SO_4; 2 — 0,1 N NaOH; 3 — 0,1N Na_2SO_4; 4 — 0,1 N KCl; 5 — буферный раствор pH = 8,0; 6 — буферный раствор pH = 7,0

При более высоких концентрациях величина предельного тока растет быстрее концентрации, что видно, например, из четырех серий опытов с растворами, содержащими 0,1 N KCl, Na_2SO_4 и NaOH в качестве электролита — фона (рис. 1).

Из графиков этого рисунка видно, что величина предельного тока в щелочных растворах значительно выше, чем в растворах нейтральных солей. На том же рисунке проведено сравнение величины предельного тока в нейтральных растворах солей и в фосфатно-лимоннокислотных буферных растворах со значением pH = 7,0 и 8,0. Последнее показывает резкое уменьшение величины предельного тока в буферных растворах по сравнению с небуферными с тем же значением pH. Из графиков рис. 1 видно, что и в буферных растворах величина предельного тока резко зависит от концентрации OH'. Обращает на себя внимание, что в буферных растворах линейная зависимость между концентрацией формальдегида и величиной предельного тока сохраняется при значительно более высоких кон-

центрациях, чем в небуферных. Характерно, что в небуферном растворе изменение концентрации фона также приводит к изменению величины предельного тока.

В связи с каталитическим действием OH′ на зависимость между концентрацией фона и величиной предельного тока должен влиять ряд факторов, связанных с характеристикой приэлектродного слоя. В рассмотренных условиях решающую роль, повидимому, играет уменьшение активности в более концентрированном растворе за счет изменения ионной силы раствора.

Приведенные данные заставляют предполагать, что в приэлектродном слое при применении небуферных растворов происходит накопление OH′-ионов, образующихся за счет электродной реакции (1), т. е. суммарный процесс протекает, как автокаталитический.

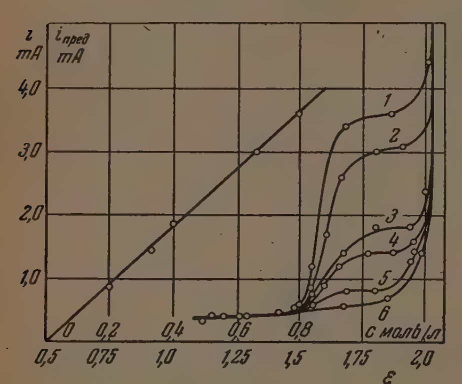


Рис. 2. Полярограммы восстановления формальдегида на ртутном струйчатом электроде и зависимость предельного тока этого восстановления от концентрации формальдегида. 1—0,8 моль/л; 2—0,66 моль/л; 3—0,4 моль/л; 4—0,33 моль/л; 5—0,2 моль/л; 6—0,03моль/л

Возражение против этого предположения, заключающееся в том, что в этом случае следовало бы ожидать увеличения предельного тока во времени, что не соответствует опыту,— при более тщательном рассмотрении оказывается неосновательным.

Наряду с реакцией, ведущей к повышению концентрации OH′ в приэлектродном пространстве, идет и перенос OH′ из этого пространства в глубь раствора. В глубине раствора, где не происходит потребление активной формы, установившееся равновесие не смещается OH′. В данных условиях (при постоянных концентрации, потенциале, температуре и в данной среде) скорость реакции, образующей OH′, остается во времени постоянной, а концентрация OH′ в приэлектродном пространстве возрастает, что ведет к увеличению скорости переноса. В конечном итоге скорости образования и удаления OH′ сравниваются. Следовательно, концентрация OH′ в прикатодном пространстве становится постоянной во времени, и соответственно постоянной будет и скорость лимитирующего процесса, определяющего величину предельного тока.

Изложенные рассуждения выявляют большое значение для кинетики процесса скорости переноса OH′. В связи с этим представляло интерес рассмотрение кинетики процесса при применении электрода, создающего более благоприятные условия для удаления OH′ из приэлектродного пространства, чем капающий электрод. В качестве такого электрода был применен ртутный струйчатый электрод конструкции, описанной в работах М. А. Лошкарева и О. А. Есина [5].

Серия опытов, проведенная при различных концентрациях формальдегида на таком электроде, приведена на рис. 2. Как и следовало ожидать, исходя из приведенных выше предположений, отсутствие накопления OH′ в прикатодном слое приводит к линейной зависимости между величиной предельного тока и концентрацией формальдегида во всем наблюденном довольно широком интервале концентраций. Величина предельного тока при этом остается для формальдегида аномально низкой.

Влияние температуры на предельный ток восстановления формальдегида

По температурной зависимости предельного тока при помощи уравнений:

$$k = Be^{-E/RT} \tag{7}$$

и

$$i = kc \tag{8}$$

М. Б. Нейманом и М. И. Гербером [2] получено значение E — 13 000 кал (в качестве электролита—фона применялся 0,01 N LiOH). Эта величина, определенная авторами как теплота гидратации формальдегида, согласно представлению о лимитирующей роли скорости реакции: $H_2C(OH)_2 \rightarrow \rightarrow H_2CO + H_2O$, при достижении предельного тока восстановления формальдегида должна быть определена как эффективная энергия активации. Соответствующая величина была определена Бибером и Трюмплером равной 14 000 кал. Несколько серий опытов, проведенных нами при различных температурах для различных концентраций [OH′], показали, что эта величина последовательно уменьшается с ростом концентрации [OH′], изменяясь в пределах от 16 000 до 8000 кал.

Таким образом, изменение скорости реакции при изменении концентрации [OH′] оказалось связанным с уменьшением энергии активации, что характерно для каталитических реакций.

Определение каталитических констант

При малых значениях величины k_1 в уравнении (5), т. е. в случае практически осуществляющемся при восстановлении формальдегида в нейтральных и умеренно щелочных растворах, уравнение (5) может быть весьма упрощено. По литературным данным, приведенным в работе Бибера и Трюмплера, величина k'' составляет максимально $^1/_{1200}$, а k_s при 23° C равно $1{,}62 \cdot 10^{-13}$. Если пренебречь относительно малыми величинами в качестве слагаемых, то уравнение (5) переходит в уравнение:

$$i_{\text{пред.}} = k_1 (H_2CO)_a \tag{9}$$

в котором $i_{\text{пред}}$ выражается целиком как $i_{\text{кинет}}$ в согласии с предположением Веселы и Брдичка. Таким образом, при постоянстве величины k_1 (что осуществляется в буферных растворах) $i_{\text{пред}}$ является линейной функцией $(H_2CO)_a$.

В небуферных растворах, однако, как следует из изложенного выше, величина k_1 должна являться функцией $(H_2CO)_a$ вследствие изменения концентрации катализатора в реакционном слое.

Константа скорости при наличии кислотно-основного катализа обычно хорошо передается зависимостью:

$$K = K_0 + K_{OH'} [OH'] + K_{H^+} [H^+], \tag{10}$$

где K_0 — константа скорости при отсутствии каталитического действия, а $K_{OH'}$ и K_{H^+} — каталитические константы соответствующих ионов.

Веселы и Брдичка, рассматривая катализ только основаниями и исходя из представлений протолитической теории, выразили величину K:

$$K = K_0 + K_{H_2O} [H_2O] + K_{OH'} [OH'] + K_{\text{анион}} [\text{Анион}], \tag{11}$$

где K_{H_2O} и $K_{\text{анион}}$ — соответствующие каталитические константы.

Однако каталитическое действие анионов в наших опытах найдено не было, что видно хотя бы из рис. 1 при сравнении кривых для раство-

ров 0,1 и 0,5 N Na_2SO_4, а величина $K_{H_2O}[H_2O]$ в водных растворах как постоянная, во всяком случае, может быть внесена в K_0.

Полагая, что в щелочных растворах величиной $K_{H^+}[H^+]$ (вследствие более слабого каталитического действия H^+ по сравнению с OH') можно пренебречь, и подставляя выражение (10) в (9), получаем

$$i_{\text{пред}} = (K_0 + K_{OH'}[OH']) (H_2CO)_a = K_0 (H_2CO)_a + K_{OH'}[OH'] (H_2CO)_a, \quad (12)$$

т. е. линейную зависимость между концентрацией OH' и величиной $i_{\text{пред}}$. Эта зависимость проверена для буферных растворов (в последних в качестве $[OH']$ можно принять концентрацию $[OH']$ в объеме раствора) для нескольких температур и хорошо подтверждена опытными данными (рис. 3).

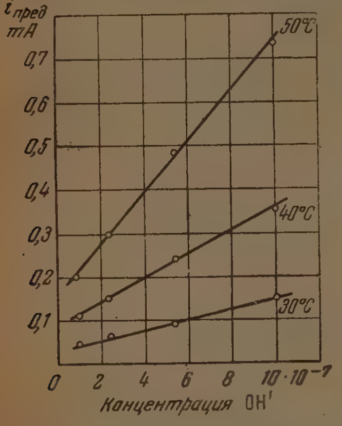


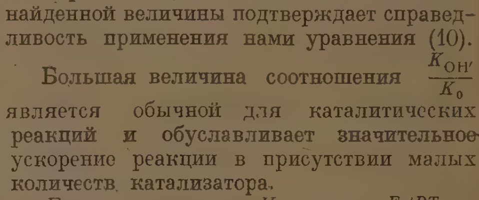
Рис. 3. Зависимость предельного тока восстановления формальдегида от концентрации OH' в растворе. Концентрация формальдегида 0,15 моль/л

Зависимость (12) при постоянстве температуры и концентрации формальдегида может быть представлена в виде:

$$i_{\text{пред}} = A + B[OH'],$$

где A и B — постоянные величины и $\frac{B}{A} = \frac{K_{OH'}}{K_0}$.

Это отношение может быть определено из рис. 3 и для температуры 30° С найдено равным $2{,}8 \cdot 10^6$. Численное значение найденной величины подтверждает справедливость применения нами уравнения (10).



Большая величина соотношения $\frac{K_{OH'}}{K_0}$ является обычной для каталитических реакций и обуславливает значительное ускорение реакции в присутствии малых количеств катализатора.

Если представить $K_0 = p_1 z_1 e^{-E_1/RT}$, а $K_{OH'} = p_2 z_2 e^{-E_2/RT}$, то, предполагая равенство $p_1 z_1 = p_2 z_2$ и подставляя полученные ранее значения $E_1 = 16\,000$ кал и $E_2 = 8000$ кал, получаем $\frac{K_{OH'}}{K_0} \approx 10^6$ в достаточном согласии со значением $\frac{K_{OH'}}{K_0}$, полученным выше совершенно другим путем.

Обращает на себя внимание тот факт, что прямые рис. 3 сходятся в одной точке, соответствующей минимуму предельного тока. Это указывает, что соотношение констант $K_{OH'}$ и K_{H^+} не зависит от температуры.

Соотношение констант $K_{H^+}/K_{OH'}$ может быть найдено из уравнения:

$$K = K_0 + K_{OH'}[OH'] + K_{H^+}[H^+] = \text{миним.};$$

$$K = K_0 + K_{OH'}[OH'] + k_{H^+} \frac{K_{H_2O}}{[OH']} = \text{миним.};$$

$$\frac{dK}{d[OH]'} = K_{OH'} - K_{H^+} \frac{K_{H_2O}}{[OH']^2} = 0;$$

$$[OH']^2 = \frac{K_{H^+} K_{H_2O}}{K_{OH'}};$$

$$[OH'] = \sqrt{\frac{K_{H^+}}{K_{OH'}} \cdot 10^{-14}}.$$

Так как значение $i_{пред}$ по опытным данным становится минимальным при pH = 5,5, т. е. при $[OH'] = 10^{-8,5}$, находим $\frac{K_{H^+}}{K_{OH'}} = \frac{1}{1000}$.

Полученный результат подтверждает возможность пренебречь величиной $K_{H^+}[H^+]$ по сравнению с величиной $K_{OH'}[OH']$ в щелочных растворах

В небуферных растворах формула (12) не может быть применена в своем простом виде, так как концентрация $[OH']_к$ в прикатодном слое не равна концентрации $[OH']_0$ в объеме раствора. Связь между величиной предельного тока и концентрацией формальдегида может быть найдена по условию постоянства тока во времени. Количество OH', выделяющееся в единицу времени в прикатодном слое, должно быть пропорционально силе тока. Тогда скорость образования OH' может быть выражена

$$v = K_1 i. \quad (13)$$

При установившейся во времени силе тока эта скорость должна быть равна скорости отвода OH', которая пропорциональна разности концентрации OH' в прикатодном слое $[OH']_к$ и в объеме раствора $[OH']_0$:

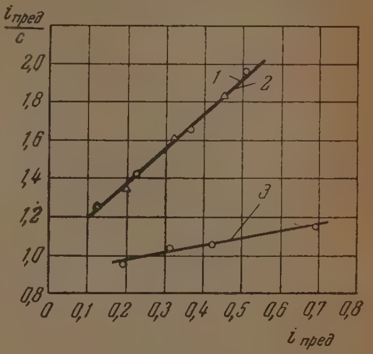


Рис. 4. График проверки уравнения:

$$i_{пред} = \frac{K_0 (H_2CO)_a}{1 - K_{OH'} \frac{K_1}{K_2} (H_2CO)_a}$$

1 — 0,1 N KCl; 2 — 0,1 N [Δ] Na_2SO_4; 3 — 0,5 N Na_2SO_4

$$v = K_2 ([OH']_к - [OH']_0). \quad (14)$$

Как можно судить по рис. 1, при сравнении кривых для небуферных и буферных растворов, в нейтральных растворах величиной $[OH']_0$ по сравнению с $[OH']_к$ можно пренебречь. Тогда

$$K_1 i = K_2 [OH']_к; \quad [OH']_к = \frac{K_1}{K_2} i.$$

Подставляя значение $[OH']_к$ в уравнение (12), получаем

$$i_{пред} = K_0 (H_2CO)_a + K_{OH'} \frac{K_1}{K_2} i_{пред} (H_2CO)_a, \quad (15)$$

откуда

$$i_{пред} = \frac{K_0 (H_2CO)_a}{1 - K_{OH'} \frac{K_1}{K_2} (H_2CO)_a}. \quad (16)$$

Полученное выражение может быть количественно проверено данными рис. 1.

Из выражения (15) получаем

$$\frac{i_{пред}}{(H_2CO)_a} = K_0 + K_{OH'} \frac{K_1}{K_2} i_{пред}.$$

Это выражение может быть трансформировано в уравнение прямой линии в координатах: $\frac{i_{пред}}{(H_2CO)_a} / i_{пред}$.

Уравнение, как видно из рис. 4, дает хорошее совпадение с опытными данными.

Полученные данные позволяют предполагать, что величина $E = 16$ ккал является не только кажущейся, но и истинной энергией активации процесса (или во всяком случае близка к ней). Так как тепловой эффект реакции по данным, например, акад. Е. И. Орлова [6] равен 15 ккал, то при этом допущении получаем, что энергия активации гидратации формальдегида порядка 1 ккал, что объясняет практическую мгновенность реакции гидратации.

Выводы

1. Изучено влияние концентрации формальдегида, фона и температуры на кинетику полярографического восстановления формальдегида.
2. Экспериментально подтверждено наличие кислотно-основного катализа реакции дегидратации формальдегида в водном растворе.
3. Показано, что решающее значение для величины предельного тока в небуферных растворах имеет накопление OH'-ионов в приэлектродном слое в результате электродной реакции.
4. На основании автокаталитичности происходящего процесса и условия стационарности тока, предложено упрощенное уравнение, дающее связь между величиной предельного тока и концентрацией формальдегида в небуферных растворах. Произведена проверка этого уравнения.
5. Найдена возможность определения соотношения констант, определяющих кинетику процесса.

Днепропетровский
химико-технологический институт

Поступила
23. II. 1953

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Jochoda, Coll. Cz. Chem., Comm. 7, 415, 1935.
2. М. И. Гербер, А. А. Добринская и М. Б. Нейман, Труды Всесоюзной конференции по аналитической химии, 1943, т. 2, стр. 285; М. Б. Нейман и М. И. Гербер, Журн. аналит, химии, 2, 135, 1947.
3. K. Vesely a. R. Bradicka, Coll. Cz.-Chem. Comm., 12, 313, 1947.
4. R. Biber и G. Trümpler, Helv. Chim. Acta, 30, 706, 1947.
5. М. Лошкарев и О. Есин, Журн. общ. химии, 8, 510, 1938; О. Есин, М. Лошкарев и К. Софийский, Журн., физ. химии, 11, 132, 1937.
6. Е. И. Орлов, Формальдегид, 2-е дополн. изд., ОНТИ, Химтеоретизд; Ленинград, 1935.

О СЦЕПЛЕНИИ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ С ЖЕЛЕЗНОЙ ОСНОВОЙ

К. М. Горбунова и |*П. Д. Данков*|

Вопрос о сцеплении покрытий с основным металлом — одной из существенных характеристик защитных свойств покрытий — естественно, привлекает внимание гальваностегов. Различия в степени сцепления покрытий с основным металлом возникают либо в результате различий в строении исходной поверхности, имевшихся до ее погружения в гальваническую ванну или возникающих при взаимодействии с раствором, либо в результате особенностей первичной стадии процесса осаждения. Так как малое сцепление покрытия с основой легко может привести к его снятию с поверхности со всеми вытекающими отсюда последствиями, то понятным становится тот интерес, который проявляется к исследованию факторов, влияющих на сцепление, и методам определения величины его.

Среди факторов, влияющих на величину сцепления, в первую очередь обращают внимание на возможное присутствие на исходной поверхности пленок жировых или подобных им загрязнений; эти пленки легко устраняются,— во всяком случае в пределах их вредного влияния на сцепление,— при соблюдении соответствующего режима предварительной обработки. Значительное внимание уделяется в практической гальваностегии и другой возможной причине низкого сцепления — наличию оксидных пленок на исходной металлической поверхности [1]. Принимаемые в технике элементарные меры их снятия не всегда оказываются вполне эффективными. Кроме того, не вполне ясным оставался вопрос о влиянии поверхностных пленок на сцепление. Есть основание полагать, что в ряде случаев наличие их на поверхности может и не приводить к снижению сцепления с покрытием.

При рассмотрении вопроса о влиянии степени окисленности исходной поверхности на сцепление с покрытием существенный интерес представляют результаты исследования К. М. Горбуновой и А. И. Жуковой [2]. В этом исследовании были измерены работы (R, эрг/см^2) отрыва цинковых электролитических осадков от железной основы при изменении степени пассивации поверхности железа, служившего в качестве катода при осаждении цинка. В процессе отрыва отмечался вес (w, граммы) предельного груза, вызывавшего отслаивание при линейной скорости отделения полоски от 0,0 до 1 мм/сек *.

Груз укреплялся на конце полоски цинкового покрытия, край которого предварительно отслаивался от железной основы **. Затем измерялась длина l (сантиметры) отрывающейся под влиянием груза полоски шириной m (сантиметры). Ширина отслаиваемой полоски цинка, соответствовавшая ширине железного катода, в описываемых опытах составляла 1 см.

---

* В ряде опытов начавшееся отслаивание прекращалось: для его продолжения приходилось увеличивать груз на 5—10 г (0,3—0,5%). Однако добавление такого же груза при совершающемся отслаивании ускоряло отрыв до скоростей, недоступных для измерения при визуальном наблюдении. Следовательно, варьировать скорости отрыва оказалось невозможным.

** Применявшееся в ряде случаев глубокое пассивирование края железной пластинки [3], с которого начинали отслаивание, не давало преимуществ по сравнению с непосредственным механическим воздействием.

Схема рис. 1 дает представление об условиях опыта. Работа отрыва определялась по формуле

$$R = \frac{w \cdot 981\, l}{lm} \frac{\text{эрг}}{\text{см}^2},$$

так как груз w при отрыве опускался вниз как-раз на расстояние l, равное длине отслоенного участка полоски цинка. Толщина слоя цинка во всех опытах выдерживалась равной 50 μ.

Ниже в таблице мы даем некоторые из работ отрыва, полученные в опытах К. М. Горбуновой и А. И. Жуковой. Авторы отмечают, что хотя погрешность измерения работы отрыва в каждом отдельном опыте составляла всего 0,3—0,5% от измеряемой величины, отклонения соответствующих цифр в параллельных опытах достигали 5%, ввиду большой чувствительности изучавшегося свойства к ничтожным изменениям в условиях пассивирования или проведения первичной стадии электроосаждения. Приведенные в таблице цифры являются средними величинами из данных 15 однотипных опытов.

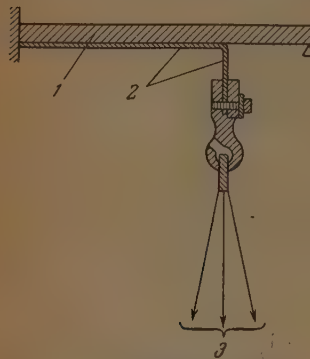


Рис. 1. *1* — железо, *2* — цинк, *3* — чашка весов

Работа растяжения (Δl) полоски после отрыва не входит в приведенную формулу. Кроме работы на преодоление сил сцепления цинка с железной основой в измеряемую величину, входит работа, затрачиваемая на деформацию полоски цинка при ее изгибе и выпрямлении. Однако последующие измерения этой работы путем определения предельного груза, при котором уже оторванная полоска цинка изгибалась и выпрямлялась около свободно вращающейся тонкой ($4 \cdot 10^{-2}$ см) стальной оси, показали, что она не превышает 3—10% от измеренного значения работы отрыва; так как дальнейшие заключения вытекают из энергетических данных, оцениваемых по порядку величин, полученное небольшое уточнение работы отрыва не принималось во внимание.

Поверхность катода		Работа отслаивания в эрг/см²·10⁻⁶
Железо, полиров.	без пассивации	2,50*
» »	пассив. в HNO_3 (уд. в. 1,51)	2,50
» »	высушенное на воздухе	1,77
» »	пассив. в насыщ. раств. $K_2Cr_2O_7$	1,50
» »	пассив. в 30% раств. H_2O_2	1,47
» »	пассив. в насыщ. раств. K_2CrO_4	1,07
» »	пассив. в 4N раств. NaOH	1,03
» »	пассив. в раств. $KMnO_4$	1,65
Магнетит, грань октаэдра		0,10

* Точное установление величины отрывающегося груза при достижении работы отрыва значений $2{,}5 \cdot 10^6$ эрг/см² не удается, ввиду наступающих в этих условиях разрывов отслаиваемой полоски цинка.

Микроскопические наблюдения поверхности отрыва цинковой полоски от железа, так же как и результаты рентгеновского обследования поверхности железа после отрыва, указывают на то, что во всех случаях отрыв происходит по сечению кристалликов цинка. Последние были ориентированы плоскостями базиса (0001) параллельно нормали к поверхности, как это видно из микрофотографий указанной выше работы (рис. 2). Ни в одном из многочисленных опытов — даже при ярко выраженной

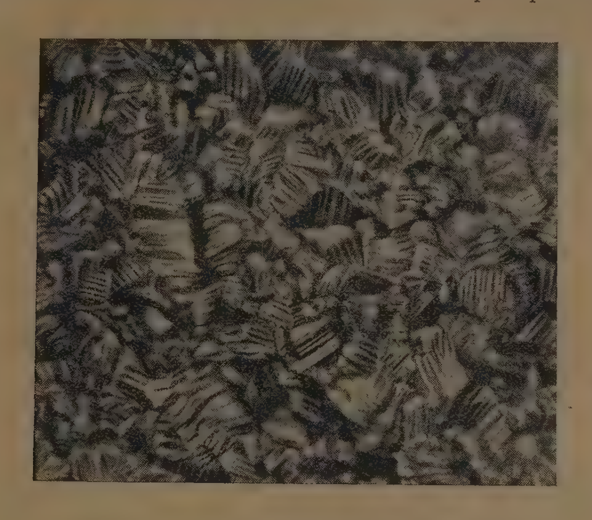


Рис. 2

пассивации поверхности железа — не было обнаружено отслоения цинка в местах стыка кристалликов с железной основой. В тех случаях, когда пассивность поверхности железа при электролитическом выделении цинка значительно препятствовала образованию кристаллических зародышей цинка, число последних уменьшалось. Вместе с числом указанных зародышей уменьшалась и площадь контакта железа с цинком, что и сказывалось на прочности сцепления. Но и в этих случаях при отрыве полоски цинка на поверхности железа оставались отдельные островки из обломков цинковых кристалликов, которые были разорваны при отслаивании. При этом участки железа, на которых в начальные моменты электрокристаллизации не выделялись кристаллические зародыши цинка, не изменяли своего вида и, очевидно, не участвовали совсем в сцеплении цинка с основой.

Высокая прочность сцепления цинка с железом в местах действительного их контакта становится понятной на основе представлений о прочном промежуточном слое, который образуется в результате их химического взаимодействия. Возможность такого взаимодействия вытекает из существования — согласно термохимическим и рентгеновским данным — определенных «интерметаллических» соединений, например, Fe_5Zn_{21}, $FeZn_7$. Следует отметить, однако, что в ряде случаев [4] промежуточный слой вследствие повышенной хрупкости может содействовать отслаиванию покрытия.

Из всего изложенного выше видно, что при отслаивании электролитического цинка от железной основы производимая работа отрыва затрачивается на разрыв системы кристаллов чистого цинка, плотно связанных друг с другом, но сцепляющихся с железом только по некоторой части истинной его поверхности. Благодаря последнему обстоятельству отрыв

происходит вблизи поверхности контакта двух металлов. Ввиду высокой прочности самого железа и железо-цинковой прослойки разрыв происходит на небольшом расстоянии от поверхности контакта, где сечение кристалликов цинка еще мало отличается от сечения первоначально образовавшихся зародышей, но состав их уже отвечает чистому цинку. Схема рис. 3 иллюстрирует только что высказанные соображения. Следует к этому добавить, что в типичных опытах отслаивания цинковых осадков от

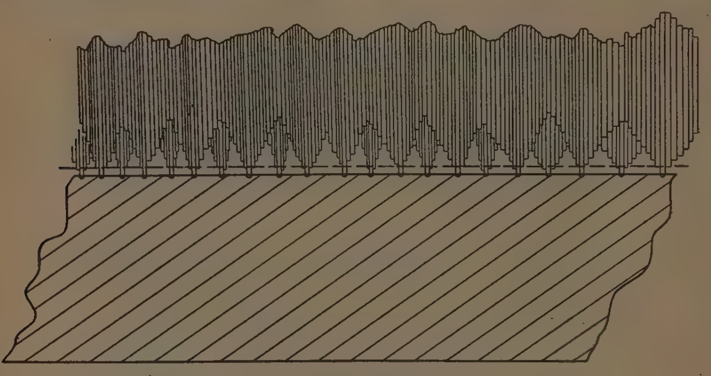


Рис. 3

железа площадь поверхности последнего, покрытая обломками кристаллов цинка, мало отличалась от площади исходной поверхности. Только в тех случаях пассивности железного катода, когда изменялся порядок величины работы отрыва (например, от $1{,}5 \cdot 10^6$ до $1{,}5 \cdot 10^5$ эрг/см^2), на поверхности отрыва обнаруживался между равномерно распределенными по поверхности остатками кристаллов цинка блестящий фон исходной железной поверхности. В остальных случаях работа отрыва колебалась в небольших пределах, и после отрыва вся поверхность оказывалась равномерно покрытой тонким слоем цинка. Таким образом, относя работу отрыва к геометрически измеренной площади контакта цинка и железа (площадь поверхности полоски), мы не делаем заметной ошибки в сторону преувеличения этой площади. Более того, учитывая некоторую шероховатость поверхности разрыва отдельных кристалликов цинка, следует полагать, что в проводимом расчете величина площади даже несколько преуменьшена.

Приведенный анализ вопроса о работе отрыва цинкового покрытия от железной основы позволяет оценить прочность металлического цинка величиной работы, затрачиваемой на разрыв металла, а не величиной усилия, которым обычно измеряется прочность материалов. Такая возможность представляет интерес, так как обычные условия испытания образцов на разрыв позволяют измерять не истинную работу разрыва, а сумму, включающую как работу отрыва, так и работы, которые затрачиваются на значительные упругие и неупругие деформации в образце больших размеров.

В связи с возможностью измерения работы разрыва интересно сопоставить ее (например, для случая $R = 1{,}5 \cdot 10^6$ эрг/см^2) со значением удвоенной поверхностной энергии цинка (при температуре плавления $2\sigma = 2 \cdot 800 = 1600$ эрг/см^2), которая приближенно характеризует работу разделения куска металла на две части (по сечению в 1 см^2). Как видно, приведенные величины отличаются друг от друга почти в 1000 раз. Работа отрыва неизмеримо больше вероятного значения энергии связи системы металлических атомов.

Как известно, путем сравнения удвоенной поверхностной энергии 2σ с работой разрыва $P_0 r$, производимой на расстоянии одного атомного радиуса r, можно оценить вероятное теоретическое значение истинной прочности тела P_0, т. е.

$$P_0 = \frac{2\sigma}{r}.$$

Получаемые при этом величины P_0 оказываются на несколько порядков большими, чем измеряемые разрывные усилия P. Это различие послужило основанием для разнообразных теорий прочности, в частности и теории поверхностных трещин, получившей наибольшее распространение.

В действительности, как мы видели, и работа разрыва оказывается значительно большей, чем удвоенная поверхностная энергия. Исходя из теоретического значения для разрывного усилия $\left(P_0 = \frac{2\sigma}{r}\right)$, можно получить приближенное значение расстояния, на котором должна производиться работа разрыва до момента разрыва:

$$z \approx \frac{Rr}{2\sigma}.$$

Так как значение r может быть определено только по порядку величины, то целесообразно интересующее нас расстояние z выразить числом n атомных радиусов r, т.е. $n = \frac{z}{r} = \frac{R}{2\sigma}$. Используя для расчета уже раз сравненные величины ($R = 1{,}5 \cdot 10^6$ эрг/см^2 и $2\sigma = 1600$ эрг/см^2), получим для n значение ~ 900.

Таким образом, в реальном случае отрыва цинка от цинка оказывается необходимым растянуть, по крайней мере, 900 атомных слоев на предельное расстояние. Только в одном из них произойдет действительное отделение одной половины образца от другой. Вся остальная группа напряженных слоев освободит в 1000 раз бóльшую, чем 2σ, энергию, которая превратится в энергию остаточной деформации, тепловую, электрическую, магнитную и т. д.

В связи с данными о работе отрыва следует рассмотреть экспериментальные значения усилий P отрыва электролитических осадков от основы, приведенные в литературе. Пфангаузер [5] дает следующие значения для нормального усилия отрыва цинковых покрытий от железа P, кг/см^2: 33,6, 18,5 и 16,1*. Однако эти значения должны быть поставлены под сомнение, так как ничтожное отклонение разрывающего усилия от нормального направления (по отношению к плоскости покрытия) приведет к измерению не нормального усилия, а отслаивающей силы, рассчитанной на площадь осадка (величина во много раз меньшая) или какого-то среднего между ними значения. Эти же сомнения должны быть отнесены и к данным других авторов, пользующихся для характеристики сцепления значениями нормальных усилий отрыва [6], хотя бы они и относились к более прочным по своей природе и с большим сцеплением с основным катодом металлам, например, таким, как никель.

Приведенные в настоящей работе материалы показывают, что метод отслаивания осадка дает величины работы отрыва, характеризующие слабое сечение в системе покрытия/металл и прочность сцепления в нем. Это слабое сечение не обязательно находится в месте соприкосновения покрытия с основным металлом, а может оказаться в области покрытия, в слоях, близких к границе. Тем не менее величина сцепления в этом слабом сечении и есть интересующая практиков характеристика **, так как

* Для осадков, полученных в различных растворах.

** С этой точки зрения, критика методов отслаивания, основанная на том, что отрыв происходит не по точной границе металл/покрытие, оказывается совершенно несостоятельной.

нарушение связи в этом сечении, приведет к отслаиванию покрытия и повлечет за собою возможность ускоренного разрушения изделия, не предотвращаемого тем слишком тонким слоем цинка, который может на нем остаться.

Из данных для работ отрыва видно, что прочность сцепления оказывается резко отличной в различных случаях обработки исходной поверхности.

Интересным среди результатов исследования оказался и тот факт, что прочность сцепления может быть весьма значительной и при наличии окисленной поверхности. Позднее это подтвердилось в работах других исследователей.

Выводы

1. Как показали исследования К. М. Горбуновой и А. И. Жуковой работа отрыва цинкового покрытия от железной основы различается для образцов железа, подвергшихся предварительному пассивированию в разных средах.

Во всех изучаемых случаях отрыв цинкового покрытия от железа происходит по слою цинка, расположенному вблизи границы железо—цинк; тем не менее анализ вопроса показывает, что величиной работы отрыва можно характеризовать ту прочность сцепления, с которой связывают защитные свойства покрытия. Оценка этой прочности «усилием» отрыва сопряжена с возможностью больших ошибок.

2. Порядок виличины работы отслаивания (отрыва) для всех изученных случаев осаждения цинка на железе оказывается значительно более высоким, чем порядок теоретически вычисляемого значения ее из данных об удельной свободной поверхностной энергии цинка ($2{,}5 \cdot 10^6$ эрг/см^2 вместо 1600 эрг/см^2). Объяснением этого факта является допущение о явлениях деформации многих атомных слоев цинка в процессах отслаивания (отрыва) металла. Разрыв происходит по наиболее слабому слою, а накопленная в остальных слоях энергия упругой деформации отдается после разрыва в виде теплоты, электрической, магнитной или других видов рассеиваемой энергии.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
15. III. 1953

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Лайнер и Н. Т. Кудрявцев, Основы гальваностегии, 1, 1941.
2. К. М. Горбунова и А. И. Жукова, Научн.-иссл. работы хим. ин-тов и лабораторий АН СССР, 1939 г., стр. 66 и 1940 г. стр. 141.
3. Jacquet, Trans. Electrochem. Soc., 66, 393, 1935.
4. Weiss, C. R. 171, 108, 1920; Egeberg a. Promisel, Met. Clean a. Finisch 9,655, 1937; Sacchi, Ind. mecc. 19, 17, 1937; J. K. Daesen, Galvanizing Handbook, 1946.
5. Pfanhauser, Galvanotechnik, 1930.
6. С. И. Орлова и Д. С. Абрамсон, Контроль электролитов и качества покрытий, 1950, стр. 210; Burgess, Electrochem. Metallurg. Ind. 3, 17, 1905; Stahl u. Eisen, 39, 243, 1919; Ollard, Trans. Farad. Soc., 21, 81, 1926; Hothersall, Trans. Amer. Electrochem. Soc., 64, 83, 1933. Egeberg a. Promisel Met. Clean. a. Finisch 9, 493, 1937.

ДИСКУССИЯ

О НЕКОТОРЫХ ВОПРОСАХ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ. IV

Д. Н. Шигорин

Нам представляется, что современная теория химического строения может быть дальше успешно развита лишь при условии установления глубокой взаимосвязи между основными закономерностями, открытыми А. М. Бутлеровым, и соответствующими положительными выводами квантовой физики и квантовой химии. Необходимо определить содержание основных закономерностей А. М. Бутлерова, учитывая современный уровень развития науки. К сожалению, современное состояние теории химического строения в докладе Комиссии АН СССР [1] трактуется, с одной стороны, без достаточного применения основных положений теории химического строения А. М. Бутлерова, а с другой — в слабой связи с соответствующими положительными выводами квантовой механики и квантовой химии. В этом докладе теория химического строения А. М. Бутлерова излагается в повествовательной форме в исторической части, а выводы квантовой механики и квантовой химии лишь декларируются в отдельной главе в слабой связи с основными закономерностями теории химического строения. В этой заметке я пытаюсь лишь поставить вопрос о необходимости установления такой взаимосвязи и наметить некоторые пути его решения.

Основной закон, открытый А. М. Бутлеровым [2], лежащий в основе теории химического строения, может быть сформулирован следующим образом: существующий порядок химической связи атомов в молекуле, их природа и взаимное влияние определяют основные черты химического строения частицы. Порядок химической связи атомов в молекуле включает в себя не только последовательность сцепления определенного количества атомов, но и взаимное их расположение в пространстве по отношению друг к другу, и, особенно, существенно то, что с данным порядком химической связи атомов самым тесным образом связан характер распределения сил сродства, приводящих к образованию связи между атомами. Упомянутая закономерность А. М. Бутлерова лежит в основе всей химии и по своему значению может быть сравнена с периодическим законом Д. И. Менделеева. Дальнейшее раскрытие сущности закона А. М. Бутлерова и составляет одну из основных задач в развитии теории химического строения. Современная наука сделала крупные шаги в познании и раскрытии этого закона А. М. Бутлерова. В настоящее время вскрыта природа химических сил сродства. Химические связи образуются в результате взаимодействия валентных электронов атомов. Поэтому на современном уровне развития науки бутлеровскую закономерность о взаимосвязи порядка химической связи атомов в молекуле с характером распределения (действия) химического сродства в частице можно сформулировать примерно следующим образом: характер движения (взаимодействия) валентных электронов (распределения электронной плотности) в молекуле, связан определенным образом с порядком химической связи атомов, с их природой и взаимным влиянием. Таким образом изучение природы связи, взаимного влияния атомов, групп, валентных состояний атомов, характера движения электронов, распределения электронной плотности немыслимо вне определенного порядка химической связи атомов в соединении. Движение электронов в молекуле имеет строго определенный характер, связанный с определенным порядком химической связи атомов, их природой и взаимным влиянием. Вследствие этого в молекуле образуются вполне определенные связи, специфика которых зависит не только от природы непосредственно реагирующих атомов, их валентных состояний, но химического строения молекулы как целого.

Значит в действительности химическое строение частицы в целом определяет специфику отдельных связей, групп, а не набор определенных типов связей определяет химическое строение молекулы в целом.

Из закона А. М. Бутлерова следует, что для понимания химического строения молекул важно знать распределение электронной плотности не только по величине, но и по характеру ее распределения в пространстве. Факты показывают, что часто взаимное влияние атомов, групп, слабо сказывается на изменении межатомных расстояний, энергии связи, частот и других количественных характеристиках молекул при одновременном сильном влиянии на реакционную способность соединения. Это можно объяснить характером распределения электронной плотности (что адэкватно понятию

характера движения электронов) в пространстве по отношению к атомам. Характер распределения электронной плотности (характер движения электронов) по отношению к ядрам составляет одну из качественных сторон химического строения молекул и поэтому является важным для понимания природы этого строения. Вследствие этого формальное и абсолютное толкование правил «дублета», «октэта» и т. п. несовместимо с представлением о химическом строении молекул. Недопустима абсолютизация законов эквивалентности и насыщенности химических валентностей, парами электронов, основанных на более простых молекулах.

Существующие представления о σ- и π-электронах, образующих различные σ- и π-связи, отвечают бутлеровской закономерности и являются шагом в ее познании.

Известно, что понятие о σ- и π-электронах возникло в квантовой химии именно при решении задачи, в которой порядок химической связи атомов был заранее задан. Таким образом эти представления основаны на законе А. М. Бутлерова. Взаимодействие между π-электронами, а также σ-электронами, и между π- и σ-электронами подчиняется известным квантово-механическим закономерностям.

Существование различных валентных состояний атомов в соединениях является проявлением закона А. М. Бутлерова, а также периодического закона Д. И. Менделеева. В связи с этим заметим, что представление о коренных изменениях энергетических состояний электронов, валентных состояний атомов, происходящих при образовании молекул, есть также результат действия законов А. М. Бутлерова и Д. И. Менделеева.

Известно, что образование молекулы из атомов (или замещение атома или группы на атом или группу, имеющих иную природу) связано с энергетическими изменениями электронов, участвующих в образовании связей, изменением формы электронного облака, распределения электронной плотности в пространстве, характера движения электронов, валентных состояний атомов. Например, в образовании молекулы метана участвуют электроны, находящиеся в s- и p-состояниях, но в сформировавшейся молекуле С — Н связи образуют тетраэдрические углы, и, следовательно, электроны в молекуле, образующие тетраэдрические орбиты, не являются ни s- и ни p-электронами. Подобно этому в сложных молекулах, в образовании которых принимают участие σ- и π-электроны, энергетические состояния которых в результате взаимного влияния атомов, групп существенно меняются, реальные химические связи образованы уже не σ- и π-электронами, а σ- или π-образными электронами, — деформированными σ-и π-электронами, имеющими другое энергетическое квантовое состояние. В результате взаимного влияния атомов, групп возможны изменения электронной плотности в направлении $\pi \rightarrow \sigma$ и $\sigma \rightarrow \pi$. Химические связи, возникающие в этих случаях, не являются обычными ни σ- и ни π-связями.

Для познания природы химического строения молекул является весьма важным учет свойств валентных электронов, проявляющихся при наличии определенного порядка химической связи атомов. На основе анализа огромного числа химических фактов, известных закономерностей квантовой химии и в соответствии с законами А. М. Бутлерова и Д. И. Менделеева можно считать, что π- (или π-образные электроны) в отличие от σ-электронов могут одновременно участвовать в образовании связей между двумя и более непосредственно связанными атомами в результате своеобразного движения в поле соответствующих ядер. В квантовой механике это свойство электронов рассматривается, но лишь в феноменологической форме и основано на том, что при известных условиях движение электронов в поле нескольких соседних ядер в соединении энергетически более выгодно, так как это связано с уменьшением потенциальной энергии и увеличением кинетической энергии электронов. Законы А. М. Бутлерова и Д. И. Менделеева позволяют связать свойства электронов, образующих связи, со структурными особенностями молекул, с существующим порядком химической связи атомов, их природой и взаимным влиянием.

Опираясь на законы А. М. Бутлерова и Д. И. Менделеева и учитывая свойства σ- и π-электронов, нам удалось в качественной форме естественным образом передать распределение электронной плотности в ароматических соединениях (в зависимости от числа соседей), «сопряженных» системах (в зависимости от характера цепи и природы концевых атомов) и наметить пути объяснения целого ряда явлений в органической химии [3—6].

При выяснении природы взаимного влияния атомов, групп, необходимо учитывать, что π-образный электрон может одновременно взаимодействовать не только с π-электронами двух или трех соседних ядер, но и с соседними атомами, обладающими «избыточной» электронной плотностью, и «неподеленными» электронными парами, находящихся в соответствующих энергетических состояниях. Энергетически это окупается тем, что взаимодействие электронов в поле нескольких ядер более выгодно. Электронная плотность атома $-\overset{-\delta}{\underset{\times\times}{X}}$ в этих условиях приобретает свойства π-образной электронной плотности, т. е. имеет место изменение валентного состояния атома ($\sigma \rightarrow \pi$). Наоборот, π- или π-образный электрон при известных условиях не может взаимодействовать (или слабо взаимодействует) с соседними атомами, имеющими уменьшенную электронную плотность ($K^{+\delta}$).

Для такого взаимодействия необходимо резкое изменение $\pi \rightarrow \sigma$, что при известных

условиях энергетически невыгодно. Одновременное участие электрона, при определенных условиях, в образовании связей между несколькими непосредственно связанными атомами не исключает положения об образовании связей парой электронов, а лишь, дополняет его. Особенностью взаимодействия π-электронов является то, что усиление (или ослабление) взаимодействия с одним из соседних атомов приводит к ослаблению (или усилению) с другим непосредственно связанным атомом, и это передается на всю цепь.

В качестве примера рассмотрим диметиламиноазобензол и нитрозодиметиламин. Электронно-структурную формулу диметиламиноазобензола можно представить следующим образом:

π-Образный электрон атома C_1 (бензольного кольца *a*) одновременно взаимодействует не только с π-электронами C_2 и C_6, но и с N_7 за счет «неподеленной» пары электронов и «избыточной» электронной плотности. Вследствие этого взаимодействие π-электрона C_1 с π-электронами атомов C_2 и C_6 ослабнет (по сравнению с бензолом). Атомы C_2 и C_6 приобретут относительно большую электронную плотность (ненасыщенность), что приведет к усилению взаимодействия C_2 с C_3 и C_6 с C_5. Атомы C_3 и C_5 будут иметь относительно уменьшенную электронную плотность (большую насыщенность.)

В целом все это приводит к образованию ненасыщенности у атомов C_2, C_6 и C_4 и к потере ненасыщенности N_7 (основность его сильно ослабнет). Благодаря этому взаимодействие атома C_4 и N_8 существенно усилено, взаимодействие N_8 с N_9 ослабнет. Атом азота N_9 азогруппы приобретает относительно большую ненасыщенность (т. е. его основность будет наибольшей). Ненасыщенность этого атома азота будет лишь частично утрачена в результате взаимодействия с π-образным электроном атома C_1 (бензольного кольца *b*). В рассмотренном соединении атом азота N_9 становится более ненасыщенным, т. е. наиболее «основным», поэтому присоединяющийся ион водорода закрепляется у этого атома.

Нитрозодиметиланилин можно представить следующей электронно-структурной формулой

В этой молекуле π-образный электрон атома C_1 одновременно взаимодействует с атомами C_2, C_6 и атомом азота амино-группы (N_7) за счет «неподеленной пары» электронов и избыточной электронной плотности. Это приводит к увеличению ненасыщенности у атомов C_2, C_6 и C_4. Поэтому взаимодействие атома C_4 с N_8 будет существенно усилено. Таким образом π-электрон атома N_8 одновременно взаимодействует с C_4 и кислородом; вследствие этого последний приобретает большую ненасыщенность, избыточную электронную плотность. Совершенно естественно, что ион водорода будет закрепляться у атома кислорода. Описанные явления взаимного влияния в этих соединениях и им подобных, природа которых только-что выяснена, впервые обобщены А. Н. Несмеяновым [7] и предложено называть как свойство сопряженной системы связей, связанное с переносом реакционного центра молекулы по этой системе.

Природа описанных явлений действительно связана со свойством π-электронов, обуславливающим одновременное их участие в образовании определенных связей между несколькими непосредственно связанными атомами. В соединениях с «сопряженными» связями эти особенности π-электронов проявляются в периодическом усилении и ослаблении взаимодействия, распространенного на всю цепь. Таким образом возникает периодическое чередование мест относительно с большей и меньшей электронной плотностью. Так, например, в цепи имеется периодическое чередование электронных плотностей:

Эту важную закономерность взаимодействия π-электронов в соединениях с «сопряженными» связями следует назвать законом периодического взаимодействия π-электронов. Этот закон в известной мере объясняет существование самих систем с «сопряженными» связями.

Закон периодического взаимодействия π-электронов объясняет не только явления «переноса реакционного центра», но и явления ориентации в бензольном кольце и многие другие свойства соединений с «сопряженными» связями. Этот закон, повидимому, распространяется на соединения с σ-связями, но действие его в этом случае выражено слабо. Благодаря тому, что π-электроны могут одновременно взаимодействовать с образованием связей между соседними атомами, в соединениях с ненасыщенными связями все атомы становятся взаимосвязанными. Если в такой системе в одном месте произойдет некоторое нарушение этой взаимосвязи, то это вызовет соответствующие изменения во всей системе. Известные химические, оптические и другие свойства, характерные для этих систем, обусловлены упомянутыми свойствами π-электронов. Например, активность соединений в электронных спектрах (цветность) связана с наличием π-электронной плотности. В том случае, если в молекуле в результате взаимного влияния атомов, групп, не происходит заметных изменений в распределении π-электронной плотности, то в электронном спектре не наблюдается сколь-либо заметных перемен. Например, спектр солянокислого анилина мало отличается от спектра бензола. В солянокислом анилине распределение π-электронной плотности мало отличается от такового в бензоле. Ориентационные явления в органической химии (в бензоле, нафталине и т. п.) в основном также связаны с перераспределением π-электронной плотности, и поэтому эти явления не могут быть объяснены с точки зрения электростатических представлений, сводящимся к индукционным явлениям. При выяснении взаимного влияния атомов, групп в молекулах необходимо учитывать не только смещение электронов вдоль цепи (индуктивный эффект), что, особенно, характерно для σ-электронов, но и изменение характера движения электронов. (Смещение электронов обязательно связано с изменением их энергетических состояний).

Основную ближайшую теоретическую проблему квантовой физики и подчиненной ей квантовой химии, выдвигаемую теорией химического строения, можно сформулировать примерно следующим образом: исходя из определенного порядка химической связи атомов в молекуле, учитывая их природу, валентные состояния в данных условиях и взаимное влияние, найти законы движения электронов по отношению к ядрам, вскрыть характер их движения. В результате решения этой задачи будет установлена взаимосвязь между порядком химической связи атомов и характером движения электронов в молекуле как целом. На основании этой взаимосвязи будут в дальнейшем найдены закономерности, позволяющие не только объяснить, но и предсказать определенный порядок химической связи атомов в молекуле.

Может ли современная квантовая механика и квантовая химия в целом решать указанную проблему? Нет не может. Такой квантовой химии еще нет. Со временем такая квантовая химия будет создана, и возможно, что она решит проблему распределения электронной плотности в сложных молекулах в зависимости от порядка химической связи атомов, их природы и взаимного влияния. Решение такой проблемы весьма важно для развития теории химического строения. Но даже ее решение является выяснением лишь одной из сторон теории химического строения.

Для теории химического строения важно знать не только распределение электронной плотности в молекуле в зависимости от порядка химической связи атомов, их природы и взаимного влияния, но и как проявляется это распределение в химических свойствах вещества. В свою очередь, химические свойства соединения не являются просто функцией его химического строения, а представляют сложную функцию химического строения реагирующих веществ.

Так называемая квантовая химия, применяя известные закономерности квантовой механики и закономерности А. М. Бутлерова к решению некоторых проблем теории химического строения, по существу сделала лишь некоторые (хотя и важные) шаги в раскрытии сущности и глубины бутлеровских закономерностей. В настоящее время в химии создалось своеобразное положение, при котором некоторые важные выводы квантовой механики и квантовой химии, полученные фактически на основе законов А. М. Бутлерова и Д. И. Менделеева, не находят достаточного применения в химии, что, несомненно, тормозит ее развитие. Например, вопросы о недопустимости абсолютизации принципа эквивалентности (одной связи соответствует пара электронов) и положения о насыщенности химических валентностей (особенно в сложных молекулах), необходимость учета валентных состояний атома, пересмотр представлений о кратных связях были рассмотрены и в известной мере решены квантовой химией. Одной из причин такого разрыва между возможным и действительным состоянием современной теории химического строения является то, что почти все выводы квантовой химии представлялись искусственно как не связанные с основами теории химического строения (хотя фактически они делались в значительной мере на основе этой теории). Таким образом, не была установлена действительная взаимосвязь между основами теории химического строения и выводами квантовой химии. «Теория резонанса», игнорировавшая теорию химического строения А. М. Бутлерова, исказив действительный смысл квантово-механических закономерностей, в сильной степени мешала установлению такой взаимосвязи.

В настоящее время необходимо привести в соответствие некоторые представления химии с фактическим уровнем развития теории химического строения, достигнутым в результате применения законов квантовой механики к решению некоторых проблем теории химического строения.

Известно, что органическая химия покоится на постулате о постоянной четырехвалентности атома углерода. Логическим следствием этого постулата является представление о существовании «кратных» («двойной, «тройной») связей. Следует ли и дальше основываться на постулате о постоянной четырехвалентности атома углерода в органической химии и представлении о существовании «кратных связей»? Нам думается, что не следует. Необходимо коренным образом пересмотреть эти укоренившиеся представления.

Принцип постоянной четырехвалентности атома углерода в общем случае несовместим с основными положениями теории химического строения, ибо по закону Бутлерова следует, что распределение сил сродства коренным образом связано с порядком химической связи атомов, а также существование взаимного влияния атомов в молекуле является причинами, нарушающими постоянство валентности элементов.

Среди отечественных химиков были такие, которые глубоко понимали идеи А. М. Бутлерова и высказывались о дальнейших уточнениях принципа постоянства четырехвалентности углерода и представления о «кратных» связях. К представителям этой группы химиков следует отнести в первую очередь Д. И. Менделеева, В. В. Марковникова, А. Е. Чичибабина [8] и А. Л. Чугаева [9] и др.

Барьером для дальнейшего развития этих идей послужило абсолютизирование постулата эквивалентности Льюиса: одной химической связи соответствует пара спаренных электронов. Переложение черточек валентности на язык электронных пар в известной мере укрепило старые формалистические, механистические представления в химии, против которых вел борьбу А. М. Бутлеров. Квантовая механика, опираясь на опытные факты и валентные состояния изолированных атомов, сделала шаг вперед в том смысле, что показала различные возможности расположения валентностей в пространстве.

В действительности атом данного элемента может характеризоваться не только валентностью, определяющейся просто числом валентных электронов в изолированном состоянии, но и эффективной валентностью, проявляющейся в данных условиях. Эффективная валентность атомов в соединении отражает не только количественную, но и качественную ее сторону, тесным образом связана с характером движения валентных электронов относительно ядер, их энергетическим состоянием, что в свою очередь обусловлено определенным порядком химической связи атомов, их природой и взаимным влиянием. Эффективная валентность атома в соединении может быть не только переменной, но и нецелочисленной. Известной характеристикой эффективной валентности является валентное состояние атомов в соединении. Экспериментальными характеристиками эффективной валентности также могут являться: реальная энергия связи, сродство частицы к электрону протону, потенциалы ионизации; число связей, образуемое атомом в соединении; число атомов, частиц, присоединяемое данным элементом, реакционная способность и др.

Если мы согласны с тем, что вследствие особенностей химического строения молекулы, в силу корпускулярно-волновой природы микрочастиц, участие валентных электронов в образовании связей может быть различно, то представление о «кратных» связях («простой», «двойной», «тройной») не может быть достаточно обосновано. Представление о «кратных» связях в их обычном понимании несовместимо с основными положениями теории химического строения А. М. Бутлерова (с изучением о порядке химической связи атомов и их взаимном влиянии). В силу того, что электроны поразному могут участвовать в образовании связей между атомами и число участвующих электронов может меняться в зависимости от структурных особенностей молекулы и природы взаимодействующих атомов, то существующее представление о кратных связях является весьма грубой картиной по отношению к действительности, а иногда просто неправильной (ароматические соединения, свободные радикалы внутрикомплексные соединения и т. п.) [10]. Представление о «кратных» связях в его абсолютном аспекте целиком и полностью соответствует кекуле-жераровским, формалистическим, механистическим воззрениям в химии. Нам представляется, что понятие о «кратных» связях, как не отражающее сущности явления, следует заменить более правильным понятием, иногда применяющимся в органической химии, а именно понятием о ненасыщенных связях. Вообще говоря, более правильно говорить о насыщенных или ненасыщенных атомах, характеризующихся соответствующими реальными валентными состояниями.

Насыщенным состоянием атома, повидимому, следует считать такое состояние, при котором не только достигается участие всех валентных электронов, но и определенное энергетически более выгодное распределение их движения в пространстве по отношению к ядрам (в случае атома углерода такой характер движения соответствует тетраэдрическому расположению ядер). Ненасыщенные связи возникают тогда, когда вследствие определенного порядка связи атомов в молекуле характер движения валентных электронов изменяется, при этом валентное сродство атомов полностью не используется. Такие связи образуются с участием электронов более, чем двух. Особенно остро ощущается необходимость пересмотра представления о постоянстве четырехвалентности углерода и «кратных» связях при рассмотрении таких частиц, которые обычно называют «свободными радикалами». Механицизм» теории «резонанса» и ей подобных представлений наиболее резко проявился именно в вопросе строения «свободных радикалов».

Для отражения реального химического строения соединений с «сопряженными» связями при выяснении вопросов взаимного влияния атомов, групп и качественного распределения электронной плотности можно пользоваться ранее предложенными электронно-структурными формулами [3]. Однако такой способ отражения недостаточно передает ненасыщенность связей, их «двоесвязанность», что существенно для химии. Нам представляется целесообразным также изображать соединения с «сопряженными» связями формулами, в которых различные σ-связи изображаются прямыми линиями, а π-связи волнообразными линиями, причем величина кривизны (амплитуда) может характеризовать «двоесвязанность» величину π-электронной плотности в связи. Волнообразная линия, указывающая на распределение π-электронной плотности, правильно передает природу π-электронов. Например, этилен, ацетилен, бензол, анилин, бугадиен, нафталин можно изобразить следующим образом:

Дальнейшее успешное развитие теории химического строения, основанной на закономерностях А. М. Бутлерова и Д. И. Менделеева, требует существенного пересмотра следующих основных представлений химии:

1. Постулата эквивалентности (одной связи соответствует пара спаренных электронов). Следует уточнить существующие представления на химическую связь в свете учения А. М. Бутлерова с учетом корпускулярно волновых свойств электронов.

2. Представлений о насыщенности химических валентностей (особенно, в сложных молекулах).

3. Постулата о постоянной четырехвалентности углерода в органической химии (и вообще о валентности элементов, проявляющейся в соединениях).

4. Представлений о «кратных» связях.

Для решения поставленных проблем необходимы новые обобщения, гипотезы (основанные на известных закономерностях и новых фактах) относительно характера взаимодействия атомов посредством электронов в молекулах. В своих работах я сделал некоторые попытки в направлении решения поставленных задач.

Поступила
30. XII. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Сборник «Состояние теории химического строения в Органической химии», Изд-во АН СССР, стр. 12, 1952.
2. А. М. Бутлеров, Избранные работы по органической химии, Изд-во АН СССР, 1951, стр. 72, 415, 417.
3. Д. Н. Шигорин, Журн. физ. химии, 25, 6, 1951.
4. Д. Н. Шигорин, Журн. физ. химии, 26, 1517, 1952.
5. Сборник «Состояние теории химического строения в Органической химии», Изд-во АН СССР,. стр. 284, 1952.
6. Д. Н. Шигорин, Журн. физ. химии, 26, 1681, 1952.
7. А. Н. Несмеянов, Уч. зап. МГУ, вып. 132, 7, 1950.
8. А. Е. Чичибабин, Основные начала органической химии, Госхимиздат, 1932, стр. 501, 619.
9. Л. А. Чугаев, Новые идеи в химии, Сб. 3, 1, 1913.
10. Д. Н. Шигорин, Журн. физ. химии, 27, 554, 1953.

СОДЕРЖАНИЕ

Р. С. Майзлиш и И. П. Твердовский. Упругости пара и активности воды и спирта в тройных системах C_2H_5OH — H_2O — $NaCl$ и C_2H_5OH—H_2O—NH_4Cl . . . 1597

А. Д. Абкин, С. Н. Каменская и С. С. Медведев. О природе реакций разветвления при радикальной полимеризации диенов . . . 1604

А. И. Розловский и Ю. Х. Шаулов. Термодинамические расчеты состояния продуктов сгорания в замкнутом объеме . . . 1610

М. И. Гербер и М. Б. Нейман. Исследование условий воспламенения газовых смесей. XXIV. Холоднопламенное окисление пропана . . . 1617

А. А. Добринская, М. Б. Нейман и Н. К. Рудневский. Исследование условий воспламенения газовых смесей. XXV. Исследование холоднопламенного окисления бутена . . . 1622

Л. И. Антропов. К вопросу о влиянии pH на процесс коррозии металлов 1631

С. И. Дракин и Б. М. Якушевский. Термохимические свойства ионов в водном растворе . . . 1636

Д. П. Тимофеев. Об уравнении кинетики адсорбции для активных углей . 1642

А. В. Сторонкин и М. П. Сусарев. Об условиях равновесия многокомпонентных систем. VI . . . 1650

В. С. Багоцкий и И. Е. Яблокова. Механизм электрохимического восстановления кислорода и перекиси водорода на ртутном электроде . . . 1663

В. М. Кожин и А. И. Китайгородский. Низкотемпературные исследования структуры ароматических соединений. II. Анизотропия теплового расширения в антрацене . . . 1676

И. Р. Кричевский и Г. Д. Ефремова. Фазовые и объемные соотношения в системах жидкость—газ при высоких давлениях. V. Система аммиак—метан . . . 1682

Е. Я. Миндович и С. В. Горбачев. Диэлектрические постоянные некоторых молекулярных соединений пикриновой кислоты . . . 1686

В. В. Фомин. К вычислению теплоты образования неорганических соединений . . . 1689

Б. Б. Кудрявцев. Молекулярно-кинетическая теория распространения звука в газах . . . 1693

И. Н. Годнев. Теплоемкость аммиака при низких температурах и влияние двойного минимума на термодинамические функции . . . 1702

Л. И. Антропов и Т. И. Почекаева. Каталитическое и электролитическое гидрирование органических соединений на платине. I. Влияние природы растворителя на скорость гидрирования . . . 1710

М. А. Лошкарев и А. И. Черников. Полярографическое восстановление формальдегида как автокаталитический процесс . . . 1718

К. М. Горбунова и П. Д. Данков. О сцеплении цинковых покрытий с железной основой . . . 1725

Дискуссия

Д. Н. Шигорин. О некоторых вопросах химического строения молекул. IV. 1731

Подписано к печати 24/XI 1953 г. Печ. л. 11,99. Уч.-изд. л. 13,2 Формат бум. $70\times108^1/_{16}$.
Т-07388 Бум. л. $4^3/_8$ Зак. 1716. Тираж 4075 экз.

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

Цена 15 руб.

ОТКРЫТА ПОДПИСКА
НА ЖУРНАЛЫ АКАДЕМИИ НАУК СССР
на 1954 год

Название журналов	Количество номеров в год	Подписная цена в руб.
Астрономический журнал	6	54
Биохимия	6	72
Ботанический журнал	6	90
Вестник Академии наук СССР	12	96
Вестник древней истории	4	96
Вопросы языкознания	6	72
Доклады Академии наук СССР (без переплета)	36	360
Доклады Академии наук СССР (с 6 папками, коленкоровыми с тиснением)	36	384
Журнал аналитической химии	6	36
Журнал высшей нервной деятельности имени И. П. Павлова	6	90
Журнал общей биологии	6	45
Журнал общей химии	12	180
Журнал прикладной химии	12	126
Журнал физической химии	12	216
Записки Всесоюзного минералогического общества	4	30
Зоологический журнал	6	135
Известия Академии наук, Отделение литературы и языка	6	54
Известия АН СССР, Отделение химических наук	6	96
Известия АН СССР, Отделение технических наук	12	180
Известия АН СССР, серия биологическая	6	72

Название журналов	Количество номеров в год	Подписная цена в руб.
Известия АН СССР, серия географическая	6	54
Известия АН СССР, серия геологическая	6	90
Известия АН СССР, серия геофизическая	6	54
Известия АН СССР, серия математическая	6	54
Известия АН СССР, серия физическая	6	72
Известия Всесоюзного географического общества	6	54
Коллоидный журнал	6	45
Математический сборник	6	108
Микробиология	6	72
Почвоведение	12	108
Прикладная математика и механика	6	72
Природа	12	84
Советское государство и право	8	120
Советская этнография	4	72
Успехи современной биологии	6	48
Успехи химии	8	64
Физиологический журнал им. И. М. Сеченова	6	72
РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ		
Астрономия	12	91.20
Математика	12	91.20
Механика	12	91.20
Физика	12	240
Химия	24	360

ПОДПИСКА ПРИНИМАЕТСЯ

ГОРОДСКИМИ И РАЙОННЫМИ ОТДЕЛАМИ «СОЮЗПЕЧАТИ», ОТДЕЛЕНИЯМИ И АГЕНТСТВАМИ СВЯЗИ, МАГАЗИНАМИ «АКАДЕМКНИГА», А ТАКЖЕ КОНТОРОЙ «АКАДЕМКНИГА» ПО АДРЕСУ: МОСКВА, ПУШКИНСКАЯ УЛ., ДОМ 23.